

SÉRIE A, N° 1032
N° D'ORDRE :
1869.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean BARBAUDY

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. P.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISTILLATION DES MÉLANGES
TERNAIRES HÉTÉROGÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Octobre 1925 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER : *Président.*

M. GUICHARD. } *Examineurs.*
CH. MAUGUIN. }

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE J. HERMANN

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1925

SÉRIE A, N° 1032

N° D'ORDRE :

1869.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean BARBAUDY

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. P.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISTILLATION DES MÉLANGES
TERNAIRES HÉTÉROGÈNES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Octobre 1925 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER : *Président.*

M. GUICHARD..... }
CH. MAUGUIN..... } *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE J. HERMANN

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Professeur* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.....
 P. PUISEUX.
 BOUSSINESQ.
 A. JOANNIS.



<i>Professeurs</i>	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	VESSIOT	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON	Physique générale.
	DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY	Physique.
	CHARLES PÉREZ	Zoologie.
	LEDUC	Physique théorique et phys. céleste.
	LÉON BERTRAND.	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU	Théories chimiques.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.	
DANGEARD.....	Botanique.	
MAURAIN.....	Physique du Globe.	
MONTEL.....	Mathématiques générales.	
WINTREBERT	Anatomie et histologie comparées.	
DUBOSCO.....	Biologie maritime.	
M. TIFFENEAU	Chimie (Enseignement P. C. N.).	
JULIA	Mathématiques générales.	
N.....	Géographie physique.	

HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET	Physique.
MAUGUIN	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A mon Maître
Monsieur HENRY LE CHATELIER
Membre de l'Institut

Hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISTILLATION DES MÉLANGES TERNAIRES HÉTÉROGÈNES

INTRODUCTION

L'étude de la distillation des mélanges ternaires hétérogènes est un chapitre encore peu développé de la physico-chimie, en raison probablement des difficultés expérimentales que présentent ces recherches. Toutefois, nous possédons dans la règle des phases un guide précieux pour faciliter notre travail, et F.-A.-H. Schreinemakers ⁽¹⁾, dans ses mémoires déjà anciens, a éclairci la question d'une manière suffisante pour nous permettre d'entreprendre ce genre d'études sans trop risquer de nous égarer dans la complexité des détails.

Avant d'exposer la théorie des systèmes ternaires, nous allons rap-

⁽¹⁾ Tensions de vapeur des mélanges binaires et ternaires : *Arch. Néerlandaises*, série II, t. 4, p. 270 et 346; 1901. — t. 5, p. 214; 1900. — t. 7, p. 99; 1902. — t. 8, p. 1; 1903. — In-, mono- and divariant equilibria : *Proc. Kon. Aka. v. Wetens. te Amsterdam*, t. 23, p. 1151-1160; 1921.

peler brièvement les propriétés des diagrammes de distillation des mélanges binaires hétérogènes. Nous renvoyons pour plus de détails à l'excellente monographie de E.-H. Büchner ⁽²⁾. Dans tout ce qui suit, nous ne nous occuperons que des équilibres isobares, les plus intéressants pour le chimiste comme pour le distillateur. On transposera facilement tout ce que nous dirons des isobares aux isothermes.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne. Je prie mon maître, M. Henry Le Châtelier, d'agréer ici l'expression de ma vive gratitude pour les encouragements et les conseils qu'il a bien voulu me donner pendant l'exécution de mes expériences.

Je suis très reconnaissant à M. Marcel Guichard, professeur à la Faculté des Sciences, dont les critiques avisées et bienveillantes m'ont permis d'améliorer mon travail.

Je désire aussi remercier M. le professeur F.-A.-H. Schreinemakers de l'Université de Leyde, qui, par l'envoi de ses nombreux mémoires sur les tensions de vapeur des mélanges ternaires, a beaucoup facilité ma mise au courant de cette question.

Etant préparateur à l'Institut de Chimie Appliquée, je disposais d'un excellent réfractomètre de Féry, que j'ai été heureux d'emprunter à mon ancien service pour les présentes recherches. Je prie M. Ch. Marie, chef de travaux à la Sorbonne, qui mit l'appareil à ma disposition, d'agréer mes sincères remerciements.

I. — DIAGRAMMES GÉNÉRAUX DES SYSTÈMES BINAIRES. TYPE I. INSOLUBILITÉ TOTALE

§ 1. **Définitions, notations.** — On appelle *point d'ébullition d'un liquide* la température à laquelle, sous une pression donnée, ce liquide émet sa première bulle de vapeur. On appelle *point de rosée d'une vapeur* la température à laquelle, sous une pression donnée, cette vapeur laisse déposer sa première goutte de rosée. Chez un liquide pur, à une même pression, ces deux températures coïncident pour un mélange de plusieurs liquides, le phénomène devient plus compliqué.

⁽²⁾ BAKHUIS-ROOZEBOOM, *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasen Lehre*, II Heft, II Teil par E. H. BÜCHNER, 1 vol. de 226 pages avec 72 fig. Fr. Vieweg and Sohn, éd. Braunschweig, 1918.

Pour préciser, comparons à *pression constante* les points d'ébullition et de rosée d'un mélange binaire M de substances A et B (*fig. 1*) Le point d'ébullition T_e du liquide E et le point de rosée de la vapeur émise par E sont évidemment identiques ; mais le point de rosée T_r de la vapeur R de composition M diffère du point d'ébullition T_e du liquide E de même composition M. Si donc, dans un système de coordonnées rectangulaires, on trace la *courbe d'ébullition* d'un système binaire en portant les points d'ébullition des liquides en ordonnées et leurs compositions en abscisses, ainsi que la *courbe de rosée* obtenue en portant les températures de rosée des vapeurs en ordonnées et leurs compositions en abscisses, on aura deux courbes distinctes, non superposées. Les compositions des phases en équilibre seront obtenues en traçant les isothermes, ici de simples parallèles à l'axe des concentrations, et en prenant leurs points d'intersections avec les lignes de rosée et d'ébullition. Ainsi, soit T_e le point d'ébullition d'un mélange M à l'état liquide E, T_r son point de rosée à l'état vapeur R ; à la température T_e le point V représente la phase vapeur en équilibre avec le liquide E, tandis qu'à la température T_r le point L représente la phase liquide en équilibre avec la vapeur R.

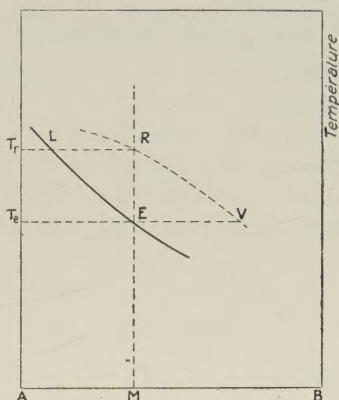


Fig. 1.

L'ensemble des courbes d'ébullition et de rosée forme l'*isobare de distillation* du système. Dans nos figures, les lignes d'ébullition seront tracées en trait plein et les lignes de rosée en pointillé, sauf lorsqu'il n'y aura pas d'équivoque possible. Par analogie avec les diagrammes de changement d'état solide-liquide, nous comparerons les lignes de rosée de nos isobares à des *liquidus* et les lignes d'ébullition à des *solidus*. Nous faciliterons ainsi l'intelligence des phénomènes de la distillation aux personnes plus familières avec ceux de la solidification et de la liquéfaction des alliages.

Nous désignerons par P_A , P_B , etc... les *pressions partielles* des constituants A, B, etc... dans la vapeur et par P la *pression totale*. Nous emploierons les lettres grecques π_A , π_B , etc... pour représenter les *tensions de vapeur saturantes* des constituants purs A, B, etc...

§ 2. Théorie élémentaire de l'entraînement à la vapeur. —

Les phénomènes deviennent particulièrement simples lorsque les deux liquides sont insolubles à leur point d'ébullition. Cette condition n'est sans doute jamais complètement remplie, mais en pratique il existe de nombreux exemples de corps assez peu miscibles, tels que l'eau et le mercure, l'eau et les carbures d'hydrogène saturés, gras ou cycliques, etc..., termes extrêmes de la suite de Rothmund, qui obéissent très approximativement aux lois élémentaires que nous allons exposer.

De nombreux mémoires ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ont établi que, lorsqu'on distille, dans un courant de vapeur un liquide insoluble dans l'eau :

1° Le thermomètre indique un point d'ébullition fixe et minimum T_e . C'est la température, « d'entraînement », à laquelle la somme des tensions respectives π_A , π_B des constituants purs est égale à la pression totale P supportée par le mélange :

$$\pi_A + \pi_B = P ; \quad (1)$$

2° La composition de la vapeur reste fixe. Le rapport $\frac{m_A}{m_B}$ des nombres m_A et m_B des molécules des constituants dans la vapeur mixte passant à la distillation est égal au rapport $\frac{\pi_A}{\pi_B}$ des tensions des liquides à la température d'entraînement :

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\pi_A}{\pi_B} . \quad (2)$$

Ces résultats prouvent simplement la légitimité de l'application de la loi des gaz parfaits à ces vapeurs saturantes de liquides insolubles.

La théorie habituelle se borne en général à ces explications. Nous pensons qu'elle est incomplète et que l'étude de l'isobare de distillation du système est indispensable à la compréhension de l'entraînement. On sait que l'on peut, en forçant la vapeur, obtenir une vapeur mixte plus riche en l'un quelconque des constituants que le mélange passant normalement à l'entraînement. La rectification de ces vapeurs

⁽³⁾ GAY-LUSSAC, *Ann. Chim. Phys.*, t. 49, p. 392 ; 1832.

⁽⁴⁾ MAGNUS, *Pogg. Ann.*, t. 38, p. 481 ; 1836.

⁽⁵⁾ REGNAULT, *C. R.*, t. 39, p. 397 ; 1854.

⁽⁶⁾ GERNEZ, *C. R.*, t. 86, p. 742 ; 1878.

⁽⁷⁾ NAUMANN, *Berichte d. Deut. Ch. Gesell.*, t. 10, p. 1421, 1819, 2015, 2099 ; 1877.

redonne toujours la vapeur mixte normale qui passe au minimum de température avec séparation du constituant en excès. L'isobare d'équilibre rend compte clairement de ces propriétés; elle montre que la saturation de la vapeur en l'un ou l'autre des constituants est une fonction de température. Mais pour faciliter notre raisonnement nous allons exposer les phénomènes sur un exemple type.

§ 3. **Système eau-benzène.** — Le diagramme d'entraînement (*fig. 2*) se compose d'une ligne horizontale d'ébullition $\alpha\beta$ ($T_e = 69^{\circ},25$

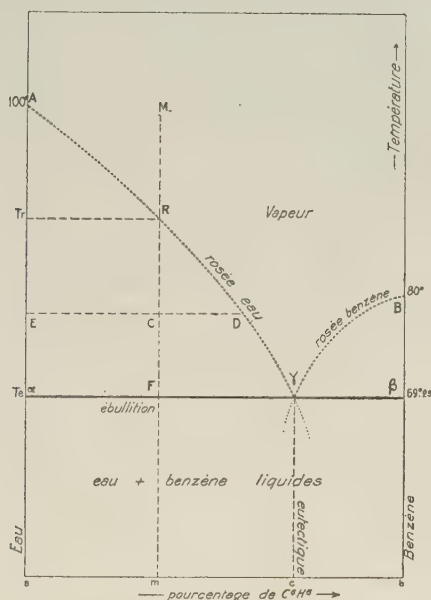


Fig. 2. — Type I. Système eau-benzène.

sous 760 mm.) commune à tous les complexes; des deux lignes de rosée B γ vapeur saturée de benzène, A γ vapeur saturée d'eau. La vapeur γ est saturée de benzène et d'eau.

Si dans le complexe m , un des constituants, l'eau par exemple, se trouve en excès par rapport au mélange c , son point figuratif F se déplace vers α quand l'entraînement progresse. Tout le benzène s'étant évaporé à l'état de vapeur γ de composition c , le point figuratif du complexe se confond avec α ; la distillation s'arrête et le point d'ébullition passe ensuite brusquement de T_e à 100° sans qu'on

puisse observer le point de rosée R. La ligne de rosée passe inaperçue parce qu'on opère par distillation, c'est-à-dire à *température non uniforme* et que la paroi froide enlève la vapeur au fur et à mesure de sa formation. Or, on peut observer le point de rosée R : 1° en vaporisant le complexe *m* dans une enceinte *close* à *température uniforme* sous une pression de 760 millimètres. La température à laquelle disparaît la dernière goutte de liquide est le point de rosée; 2° en refroidissant la vapeur M. La température à laquelle apparaît la première goutte de rosée (ici de l'eau pure) est le point de rosée.

Arrêtons-nous un instant sur cette dernière opération. Par refroidissement, le point figuratif M de la vapeur *m* se déplace sur la verticale Mm. Lorsque la température s'abaisse au point de rosée T_r , la vapeur devient saturante, son point figuratif est en R sur la courbe de rosée A γ de l'eau. Un léger refroidissement détermine aussitôt la précipitation de la première goutte d'eau. La température continuant de s'abaisser, la vapeur s'enrichit en benzène, en décrivant la courbe R γ ; sa masse diminue tandis que celle de l'eau augmente. A une température comprise entre le point de rosée T_r et le point d'ébullition T_c , les points figuratifs du complexe, de l'eau et de la vapeur sont respectivement en C, E et D; et les masses des complexes et des deux phases sont représentées géométriquement par les segments ED, DC et CD :

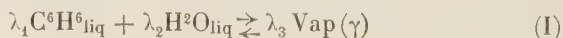
$$\frac{\text{Vapeur}}{\text{EC}} = \frac{\text{Eau}}{\text{CD}} = \frac{\text{Complexe}}{\text{ED}}.$$

Quand la température atteint le point d'ébullition T_c , le point figuratif du complexe est en F, celui du résidu de vapeur en γ . Au-dessous de cette température le système est tout entier à l'état liquide formé d'un mélange hétérogène d'eau et de benzène de composition *m*.

En étudiant le refroidissement d'une vapeur de composition comprise entre *c* et *b*, on observerait des phénomènes analogues avec cette différence qu'il se déposerait d'abord des gouttes de benzène et que le point figuratif de la vapeur décrirait la courbe de rosée B γ de ce constituant.

Lorsqu'on refroidit une vapeur ayant exactement la composition *c*, c'est-à-dire saturée au point d'ébullition simultanément par rapport aux deux liquides, elle se condense tout entière sans modification à cette température. Comme chez un liquide pur, son point de rosée se confond avec son point d'ébullition.

L'analogie de ces phénomènes avec ceux observés dans l'étude de la solidification des alliages ou de la dissolution des sels dans l'eau est évidente : γ est un véritable point d'eutexie défini par la réaction :



où $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sont les coefficients de la réaction. *Pour cette raison, nous dirons que ce premier type de diagramme, l'isobare de distillation du système eau-benzène, est caractérisé par l'existence d'un point d'eutexie.* Une vapeur de composition γ est une vapeur eutectique et tous les mélanges d'eau et de benzène bouillent à la température eutectique de $69^{\circ},25$.

Jusqu'à ces dernières années, les formules (1) et (2) ont résumé l'ensemble de nos connaissances sur l'entraînement à la vapeur. Scheffer⁽⁸⁾ étudiant sous pression élevée les systèmes en eau-pentane, eau-hexane et eau-benzène, a montré ce qu'il advient lorsque la miscibilité augmente : Quand on élève la température au voisinage du point critique, la pression totale est supérieure à la somme des tensions des constituants :

$$\pi_A + \pi_B < P.$$

Mais pour les systèmes eau-benzène, eau-hexane, la formule (1) ne cesse d'être exacte qu'au-dessus de 180° , donc bien loin du point d'eutexie sous la pression ambiante. Sa validité est liée à la grandeur de la miscibilité des deux constituants et celle-ci est assez minime au-dessous de 100° dans les cas envisagés pour que les formules (1) et (2) s'appliquent avec une précision suffisante.

§ 4. Théorie des courbes de rosée. — Le long de chaque courbe de rosée, la pression partielle P_A du constituant A dans la vapeur saturée du liquide A est égale à la tension π_A de celui-ci, de sorte que :

$$P_A = \pi_A.$$

On peut donc écrire :

$$\pi_A + P_B = P \quad (3)$$

le long de la courbe de rosée de A, et :

$$P_A + \pi_B = P \quad (4)$$

le long de la courbe de rosée de B. On en déduit les formules donnant les compositions de la vapeur saturée par rapport à un constituant le long de chacune des courbes de rosée :

⁽⁸⁾ *Proceed. Aka. Weten. Amsterdam*, t. 16, p. 404; 1913-1914. — t. 17, p. 834; 1915.

$$m_A = 100 \frac{\pi_A}{P} = \varphi_A(t), \quad (5)$$

$$m_B = 100 \frac{\pi_B}{P} = \varphi_B(t). \quad (6)$$

Ainsi, dans une vapeur saturée par rapport au constituant A, celui-ci impose à B une pression partielle P_B (différente de sa tension π_B du liquide, $\pi_B > P_B$) et égale à la différence $P - \pi_A$, la même pour n'im-

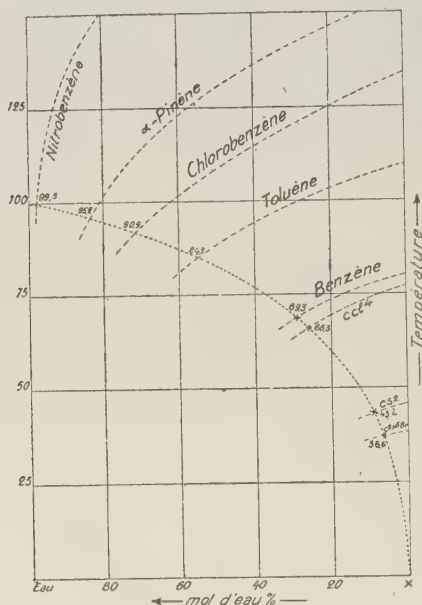


Fig. 3. — Courbe de rosée de l'eau.

porte quelle substance B quand la pression P et la température sont fixées.

Chacune des courbes de rosée caractérise la substance qui se dépose et ne dépend que de ce liquide, ce qui est évident, puisque cette courbe n'est autre que la courbe de tension de vapeur à un changement de coordonnées près.

C'est pour l'eau que nous possédons la meilleure vérification de la formule (5), sa courbe de rosée est jalonnée par les points d'eutexie de tous les eutectiques gazeux avec les liquides pratiquement insolubles dans l'eau. Voici pour la pression totale 760 millimètres quelques points d'intersection de la courbe de rosée de l'eau avec les courbes de rosée de quelques substances (fig. 3).

Substance X	P. E ₇₆₀	m _{Aq}
C ⁶ H ⁵ NO ²	99 ⁰ ,5	98,2
α-Pinène	95 ⁰ ,17	83,95
C ⁶ H ⁵ Cl.	90 ⁰ ,93	72,45
C ⁶ H ⁵ CH ³	84 ⁰ ,34	55,70
C ⁶ H ⁶	69 ⁰ ,25	29,73
CCl ⁴	66 ⁰ ,34	26,20
CS ²	43 ⁰ ,4	8,70
C ² H ² Br	36 ⁰ ,6	6,30

En utilisant la formule de Dupré pour les tensions de vapeur l'équation (5) s'écrit ainsi que je l'ai montré ⁽⁹⁾ :

$$m_A = 100 \frac{\pi_A}{P} = 100 \left(\frac{T_A}{T} \right)^N \exp. M \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right] \quad (7)$$

où M et N sont des coefficients numériques dépendant de la nature de A ; T et T_A ses points d'ébullition absolus sous les pressions respectives P et π_A.

La courbe de rosée du deuxième constituant est, elle aussi, indépendante du premier et se représente par une équation (7) de sorte que ce type de systèmes fournit une bonne vérification de la théorie des équilibres hétérogènes.

§ 5. Détermination roséoscopique des poids moléculaires.

— La formule (5) peut s'écrire :

$$\frac{m_B}{m_A} = \frac{n_B}{M_B} \frac{M_A}{100} = \frac{P - \pi_A}{\pi_A} \quad (5 \text{ bis})$$

où M_A = poids moléculaire du constituant A (solvant) ;

M_B = — — — — — B (corps dissous) ;

n_B = nombre de grammes de B dissout dans 100 grammes de vapeur A.

Par conséquent, lorsque deux substances A et B sont insolubles à l'état liquide, l'élévation $P - \pi_A$ de la pression totale de la vapeur saturante d'une substance A, observée quand on dissout n_B grammes de B dans 100 grammes de vapeur A est proportionnelle à la tension π_A du corps A pur, à la concentration n_B du corps B dans la

⁽⁹⁾ J. BARBAUDY, *C. R.*, t. 176, p. 1616-1618 ; 1923.

vapeur mixte et inversement proportionnelle au poids moléculaire M_B du corps B.

Cette relation est analogue à la loi de Raoult qui exprime que l'abaissement relatif $(\pi'_A - P') : \pi'_A$ de tension de vapeur qu'éprouve un dissolvant par addition d'une substance *non volatile* est égale au quotient $m_B : m_A$ du nombre des molécules du corps dissous par celui des molécules du solvant contenu dans un même volume de solution :

$$\frac{m_B}{m_A} = \frac{n_B}{M_B} \frac{M_A}{100} = \frac{\pi'_A - P'}{\pi'_A} . \quad (5 \text{ ter})$$

Nous employons les notations π'_A et P' au lieu de π_A et P pour indi-

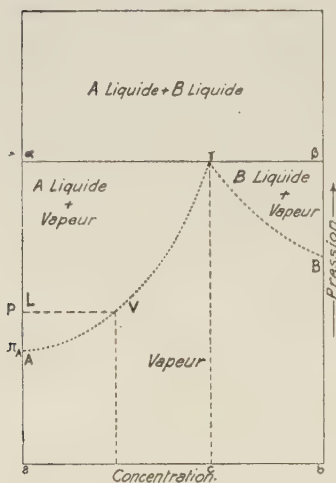


Fig. 4. — Type I. Diagramme Px.

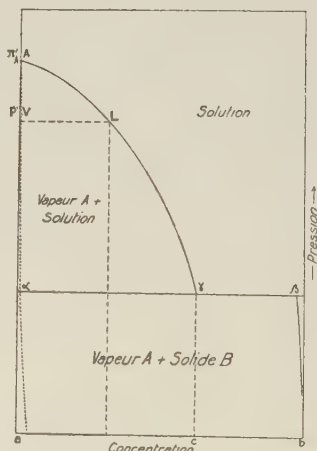


Fig. 5. — Tonométrie.

quer que les pressions se rapportent ici à la solution et non à la vapeur comme dans la formule (5 bis).

Celle-ci permettrait donc de déterminer le poids moléculaire d'une substance inconnue X insoluble dans l'eau, par l'abaissement du point de rosée de la vapeur d'eau qu'elle y provoque par sa dissolution. Il suffirait pour cela de connaître le point de rosée et la composition de la vapeur mixte pour une pression totale P, puis d'appliquer la formule 5 bis. Par analogie avec l'ébullioscopie, on pourrait appeler *roséoscopie* cette méthode de détermination des poids moléculaires.

La comparaison des diagrammes d'équilibre fera mieux ressortir la

similitude dont il s'agit. Dans le plan pression-concentration, la figure (4) représente la « liquéfaction isotherme » d'une vapeur de deux *liquides insolubles*, la figure (5), la « vaporisation isotherme » d'une solution formée de *deux vapeurs insolubles pratiquement* (parce que l'un des constituants n'est pas volatil). La formule (5 bis) s'applique à la vapeur V le long de la courbe de rosée $A\gamma$ (fig. 4); la loi de Raoult (5 ter) s'applique à la solution L le long de la courbe d'ébullition $A\gamma$ (fig. 5). Dans le premier cas, le point figuratif de la rosée L qui prend naissance décrit l'axe $\vec{A\alpha}$ (fig. 4); dans le second le point figuratif de la vapeur émise V décrit l'axe $\vec{A\alpha}$ (fig. 5).

Le parallélisme serait complet si la loi de Raoult était valable pour les solutions tout le long de $A\gamma$ comme la formule (5 bis) est valable pour toutes les vapeurs de composition comprises entre a et c . Cela vient de ce que la pression tangible de la vapeur qui surmonte une solution ne nous donne qu'une notion indirecte et approximative de l'état d'équilibre du mélange liquide; tandis que la pression d'une vapeur de deux liquides insolubles caractérise suffisamment l'état de ce fluide pour qu'elle soit reliée à sa composition par une loi aussi simple que la formule (5 bis).

Ces types de diagrammes sont les deux cas extrêmes qui peuvent se présenter. La complexité des relations qu'on observe chez les systèmes binaires de liquides miscibles ou non vient d'une part, de leur degré de miscibilité et de l'autre, de notre connaissance imparfaite de l'état liquide. Les lois auxquelles obéissent ces systèmes doivent donc résulter de la superposition des formules 5 et 6 ⁽¹⁰⁾.

§ 6. **Conclusion.** — Ces principes constituent la théorie admise aujourd'hui de l'entraînement à la vapeur ou par un gaz inerte ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾.

⁽¹⁰⁾ BECKMANN et O. LIESCHE (*Zeit. f. physik. Chem.*, t. 98, p. 438-454; 1921) ont démontré la possibilité de généraliser l'ébullioscopie et de l'appliquer à tous les mélanges binaires quel que soit leur degré d'hétérogénéité. Ils ont rappelé que NAUMANN (*loc. cit.*) ⁽⁸⁾ avait déjà proposé la mesure des points d'eutexie des liquides binaires hétérogènes pour en déduire les poids moléculaires. Malheureusement je n'ai pu me procurer les vérifications annoncées par Beckmann. Il est à craindre que la mort de cet auteur ne lui ait pas permis de réaliser son dessein.

A température constante la formule 5 montre que la courbe de rosée est une hyperbole équilatère tournant sa concavité vers le haut.

⁽¹¹⁾ C. V. RECHENBERG, *Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis*, Schimmel und C^o, éd. Leipzig, 1923.

⁽¹²⁾ VÈZES et DUPONT, *Résines et Térébenthines*, J.-B. Baillièrre et fils, éd. Paris, 1924.

Il est hors de doute que cette théorie soit l'expression de la réalité des faits à 0,3 % près dans tous les cas où l'insolubilité est suffisante — les seuls que nous ayons envisagés — mais sa vérification expérimentale, très pénible, laisse encore à désirer. Elle a été tentée par C. v. Rechenberg et Weisswange⁽¹³⁾ dans la région de saturation par rapport à un seul liquide, avec des appareils industriels, pour les systèmes eau-pinène, -benzène, -carvone. Ces auteurs ont eu le mérite de donner une théorie exacte du phénomène et de rectifier les erreurs de Charabot et Rocherolles⁽¹⁴⁾; mais les écarts entre les concentrations trouvées et calculées restent considérables (6 à 30 % et au-dessus). J'ai moi-même donné une vérification meilleure (*loc. cit.*)⁽⁹⁾ et l'on trouvera dans ce mémoire d'autres expériences confirmant cette théorie.

II. — DIAGRAMMES GÉNÉRAUX DES SYSTÈMES BINAIRES TYPES II ET III. MISCIBILITÉ PARTIELLE

§ 7. **Point d'eutexie et point de transition.** — Les isobares des mélanges binaires hétérogènes de deux substances A et B appartiennent à deux types principaux suivant que la composition de la vapeur en équilibre avec les deux phases liquides 1 et 2 est, ou non, intermédiaire entre les compositions de celles-ci :

$$\lambda_1 \text{ liq}_1 + \lambda_2 \text{ liq}_2 \gtrless \text{Vap } (\gamma) \quad (\text{II})$$

$$\lambda_1 \text{ liq}_1 + \text{Vap } (\gamma) \gtrless \lambda_2 \text{ liq}_2 \quad (\text{III})$$

La figure (6) représente le type (II), la figure (7) le type (III). Les liquides l_1 et l_2 sont des solutions conjuguées en équilibre entre elles et avec la vapeur γ . A pression constante elles ont même point d'ébullition, à température constante même tension de vapeur. Par analogie avec les diagrammes de solidification des alliages nous dirons alors que le cas (II) est caractérisé par l'existence d'un *point d'eutexie* $\alpha\gamma\beta$ (*fig. 6*) et le cas (III) par l'existence d'un *point de transition* $\alpha\beta\gamma$ (*fig. 7*), sans attacher d'ailleurs autrement d'importance à l'emploi de ces dénominations qu'il n'est pas facile de généraliser pour les systèmes ternaires et supérieurs. Le système II possède un mélange à point

⁽¹³⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* (Neue Folge), t. 72, p. 478-488; 1905.

⁽¹⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 533; 1904.

d'ébullition fixe minimum, le système III présente un point d'ébullition fixe qui n'est ni un minimum ni un maximum. Ce fait ne contredit pas la loi de Duhem-Margules qui ne s'applique qu'à des systèmes *homogènes* d'équilibres *biphasés*.

Dans le cas II la vapeur *eutectique* γ donne à son point de rosée un condensat *hétérogène* dont la composition globale est *identique* à celle de la vapeur γ . Son point de rosée se confond avec le point d'ébullition du complexe liquide c . Dans le cas III la vapeur de *tran-*

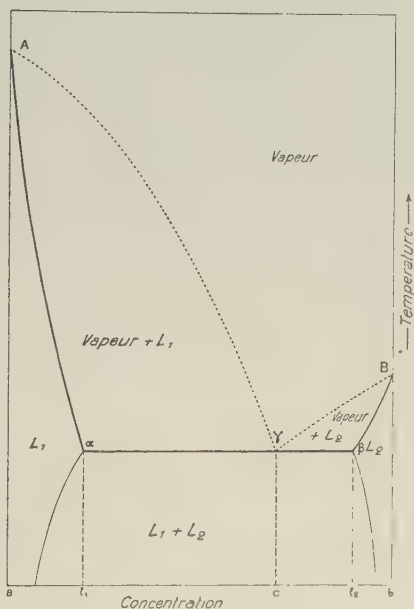


Fig. 6. — Type II. Système aniline-eau.

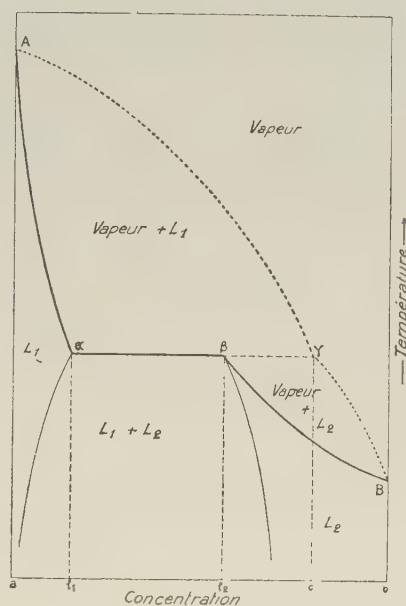


Fig. 7. — Type III.

sition γ fournit à son point de rosée un condensat *homogène* de composition l_2 *différente* de c . Le point d'ébullition du liquide c diffère du point de rosée de la vapeur γ de même composition, et la vapeur émise par le liquide c est plus riche que c en constituant le plus volatil. La distillation des liquides de compositions comprises entre al_1 et l_2b est analogue à celle des liquides miscibles en toutes proportions.

Il existe un très grand nombre d'exemples du cas II : Système eau-

aniline ⁽¹⁵⁾, -acétate d'éthyle ⁽¹⁶⁾, -alcool isobutylique ⁽¹⁷⁾, -alcool butylique ⁽¹⁸⁾, -alcool amylique ⁽¹⁹⁾, etc. . .

Au point d'eutexie la pression totale de la vapeur est *inférieure* à la somme des tensions des constituants A et B purs. La miscibilité partielle des composants relève donc les courbes A γ et B γ par rapport à celles du diagramme théorique I qu'on pourrait calculer à partir des tensions de A et de B en négligeant la solubilité réciproque. L'existence de celle-ci diminue en somme l'étendue du champ vapeur.

L'anomalie trouvée par Scheffer (*loc. cit.*) ⁽⁸⁾ qu'au voisinage du point critique la pression totale de la vapeur est *supérieure* à la somme des tensions des constituants purs, vient de ce qu'aux pressions élevées (de l'ordre de 40 atm. et plus) où opérait cet auteur, les lois des gaz parfaits cessent de s'appliquer, même grossièrement, à une phase vapeur aussi comprimée. Mais tant qu'on travaille au voisinage de la pression atmosphérique, ce phénomène n'intervient pas, la pression eutectique observée reste inférieure à celle qu'on calcule par la loi de Dalton.

Du troisième cas je ne connais aucun exemple net pratiquement intéressant. Büchner (*loc. cit.*, p. 35) ⁽²⁾ a fait remarquer qu'en général, lorsque la différence des points d'ébullition des constituants est inférieure à 100°, leur isobare appartient au type II ; elle appartient au type III dans les cas contraires (exception eau-naphtalène, -nitrobenzène, -o-nitroluène).

III. — L'AZÉOTROPISME ET LES MÉLANGES A POINT D'ÉBULLITION FIXE

§ 8. **Couples de liquides miscibles en toutes proportions.** — Dans l'étude du champ homogène d'un système de liquides partiellement miscibles, il est clair qu'on observera les particularités propres aux diagrammes des substances miscibles en toutes proportions ; de sorte qu'un diagramme de substances partiellement miscibles peut être considéré comme la superposition de deux diagrammes : 1° un dia-

⁽¹⁵⁾ S. YOUNG, *Distillation Principles and Process*, p. 41 et 78, Londres 1922.

⁽¹⁶⁾ MERRIMAN, *Journ. Chem. Soc.*, t. 403, p. 1790 ; 1913.

⁽¹⁷⁾ S. YOUNG, *Dist. Prin. and Process.*, *loc. cit.*, p. 79.

⁽¹⁸⁾ S. YOUNG, *Dist. id.*, p. 260.

⁽¹⁹⁾ SCHMIDT, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. 7, p. 433 et t. 8, p. 641 ; 1891.

gramme de substances insolubles dans le champ hétérogène ; 2° un diagramme de substances solubles dans le champ homogène.

Dans les recherches sur la solidification des alliages binaires de métaux miscibles en toutes proportions à l'état liquide comme à l'état solide, on rencontre trois types principaux de diagrammes (*fig. 8*) suivant que le liquidus du système présente ou non un point de contact avec le solidus, la température en ce point pouvant être maximum ou minimum. De même les isobares de distillation des mélanges de deux liquides miscibles en toutes proportions présentent trois formes différentes (*fig. 8*) : A) le système n'a ni maximum ni minimum de point d'ébullition ; B) le système possède un mélange à point d'ébullition fixe minimum ; C) le système possède un mélange à point d'ébullition fixe maximum.

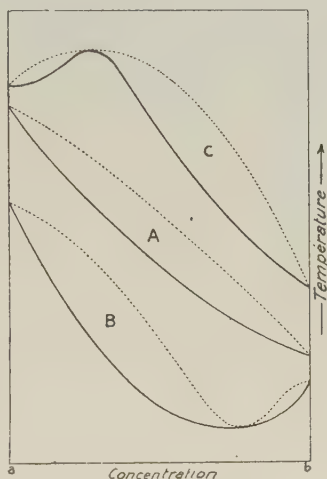


Fig. 8. — Type IV. Liquides miscibles en toutes proportions.

§ 9. **Définition de l'azéotropisme.** — Depuis la publication de la monographie de Lecat ⁽²⁰⁾ on tend à appeler azéotropes les mélanges à point d'ébullition fixe du type B ou C. Sous l'influence des travaux nécessités par la préparation d'un carburant national et de l'alcool absolu, l'attention a été très attirée par ces mélanges à point d'ébullition fixe. Il semble que beaucoup de chimistes trompés par la constance de la température et les analogies avec certains phénomènes propres aux solutions et aux alliages ne se rendent pas très bien compte de la nature exacte de l'azéotrope et le confondent trop souvent avec un eutectique ⁽²¹⁾.

⁽²⁰⁾ *La tension de vapeur des mélanges de liquides. L'Azéotropisme.* 1^{re} partie. Données expérimentales. H. Lamertin, éd., Bruxelles, 1918. — On trouvera dans cet ouvrage la liste d'environ 1.100 azéotropes binaires et 80 ternaires.

⁽²¹⁾ MERRIMAN (*Journ. of Chem. Soc.*, t. 103, 1790 ; 1913), appelle azéotropes des mélanges d'eau et d'acétate d'éthyle divisés en deux couches comme la phase liquide alcool éthylique-acétate d'éthyle qui se vaporise sans décomposition. S. YOUNG (*Distillation Principles and Process*, p. 60, 1922) résume sans modification le travail de Merriman.

Nous appellerons *azéotropes* les seuls mélanges binaires homogènes qui sont situés sur une ligne de Gibbs et de Konowalow de la surface de saturation (Pression-température-concentration). Ce sont les points pour lesquels les nappes de rosée et d'ébullition sont *tangentes*. A pression constante le point d'ébullition de ces mélanges est fixe, le liquide distille sans décomposition c'est ce que représente l'équation :



Guthrie ⁽²²⁾ a donné le nom de mélange eutectique au magma solide qui prend naissance au moment de la prise en masse d'une solution binaire, à la température minimum où se coupent les deux courbes de solubilité des composants du magma. Au point d'eutexie la réaction est



La notion d'eutexie s'applique plutôt à la structure *solide* du conglomerat hétérogène (bien différente de celle de l'azéotrope liquide homogène) qu'à la fixité de la température, mais il est surtout un fait qui interdit toute confusion entre l'azéotrope et l'eutectique : au point azéotropique (IV) *deux* phases seulement sont en présence, tandis qu'il y en a *trois* au point d'eutexie I. Les lignes d'ébullition et de rosée (IV) se touchent *tangentiellement* ; les deux liquidus I (analogues aux courbes de rosée des diagrammes I et II) *coupent* simultanément le solidus I (analogue à la courbe d'ébullition des diagrammes I et II). Dans les deux cas le point d'ébullition est fixe, l'équilibre invariant, mais il est toujours stable au point d'eutexie et pas forcément au point azéotrope ; cela dépend de l'opération consi-

S. YOUNG (*loc. cit.*, p. 220) donne les constantes des azéotropes d'eau et d'alcool éthylique, -isopropylique, propylique-*n* (liquides miscibles en toutes proportions) ; et d'eau et d'alcool isobutylique, -butylique-*n*, -isoamylique (liquides partiellement miscibles).

LECAT (*l'Azéotropisme, loc. cit.*, p. VII, note 1) « ... La propriété correspondante pour l'état solide étant celle des mélanges dits eutectiques... ». Un peu plus loin, p. 1, cet auteur appelle, il est vrai, les mélanges hétérogènes à point d'ébullition fixe des types I et II des mélanges pseudo-azéotropiques.

MARILLER (*Chimie et Industrie*, t. 10, p. 643, oct. 1923). « ... l'alcool et l'eau forment vers 96-97° G.-L. un eutectique qui distille sans modification. Cet eutectique-limite est du reste très difficile à atteindre, etc... — ... en même temps l'eutectique est rompu (en ajoutant un troisième corps), etc... »

Je pourrais multiplier les exemples.

⁽²²⁾ *Phil. Mag.* (5^e S), t. 17, p. 462 ; 1884.

dérée (distillation ou condensation) et si l'on a affaire à un maximum ou à un minimum de température.

§ 10. **Classification des mélanges à point d'ébullition fixe.** —

La généralisation des notions d'azéotropie, de points d'eutexie et de transition pour classer les températures fixes est très difficile, même chez les systèmes binaires, à cause de la présence possible des trois états. Büchner dans sa monographie sur les équilibres de deux phases liquides (*Die heterogenen Gleichgewichte*, II₂) ⁽²⁾ semble avec raison y avoir renoncé. Cependant, abstraction faite de toute considération de structure, nous pouvons distinguer chez les systèmes binaires trois sortes de points d'ébullition fixes en nous basant uniquement sur les similitudes de diagrammes (*liquidus* analogue à courbe de rosée, *solidus* analogue à courbe d'ébullition).

1° Les points d'eutexie (minimum de point d'ébullition)

$$\lambda_1 A + \lambda_2 B \gtrless \lambda_3 \text{ Vap } (\gamma) \quad (\text{I})$$

$$\lambda_1 \text{ liq}_1 + \lambda_2 \text{ liq}_2 \gtrless \lambda_3 \text{ Vap } (\gamma) \quad (\text{II})$$

qu'on rencontre chez les mélanges hétérogènes dont le diagramme appartient au type (I) ou (II), (*fig. 2 et 6*).

2° Les points de transition (point d'ébullition fixe, ni maximum, ni minimum)

$$\lambda_1 \text{ liq}_1 + \lambda_3 \text{ Vap } (\gamma) \gtrless \lambda_2 \text{ liq}_2 \quad (\text{III})$$

qu'on rencontre chez les mélanges hétérogènes dont le diagramme appartient au type (III), (*fig. 7*), ou, comme nous le verrons plus loin, au type (IIIa), (*fig. 9*), combinaison d'un diagramme III et d'un diagramme à azéotrope.

3° Les azéotropes (minimum ou maximum de point d'ébullition)

$$\text{liq} \gtrless \text{vap} \quad (\text{IV})$$

qu'on rencontre chez les mélanges de liquides complètement ou partiellement miscibles dont le diagramme appartient à l'un des types (IIIa), (*fig. 9*), ou (IV), (*fig. 8*).

Dans le cas d'un système ternaire, quaternaire, etc..., un azéotrope sera toujours constitué par une phase liquide unique, et la fixité du point d'ébullition assurée par le contact tangentiel des surfaces de rosée et d'ébullition.

Les autres points fixes qui peuvent prendre naissance par intersection des surfaces de rosée et d'ébullition sont d'eutexie (minimum) ou de transition. Il y a au moins deux phases liquides en présence, la

classification devient très compliquée. Un des buts de notre travail sera justement de préciser dans quelques cas la vraie nature des points d'ébullition fixes observés.

§ 11. Diagrammes généraux des systèmes binaires.
Type IIIa. Miscibilité partielle. Systèmes à point de transition et à azéotrope. — Si l'on ne connaît pas d'exemples de dia-

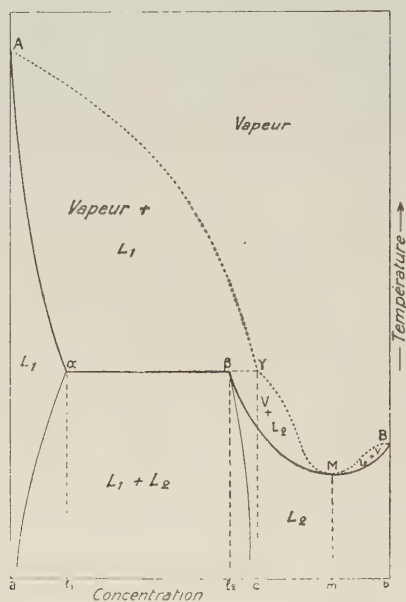


Fig. 9. — Type IIIa. Système eau-phénol.

grammes du type III vraiment intéressants, par contre on a examiné quelques systèmes à point de transition associés à un azéotrope à minimum d'ébullition qui présentent un certain intérêt pratique, type (IIIa) (*fig. 9*). Parmi ceux-ci nous pouvons citer les systèmes eau-phénol⁽²³⁾,⁽²⁴⁾, -acétate de méthyle⁽²⁵⁾, -méthyléthylcétone⁽²⁵⁾, -éther éthylique⁽²⁵⁾,⁽²⁶⁾.

⁽²³⁾ LEHFEEDT, *Phil. Mag.* (5^e série), t. 47, p. 284; 1899.

⁽²⁴⁾ SCHREINEMAKERS, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 35, p. 459; 1900.

⁽²⁵⁾ MARSHALL, *Journ. of Chem. Soc.*, t. 89, p. 1350; 1906.

⁽²⁶⁾ WADE et FINNEMORE, *Journ. of Chem. Soc.*, t. 95, p. 1849; 1909.

L'existence de l'azéotrope eau-éther rend compte de l'impossibilité de déshydrater quantitativement par simple rectification l'éther contenant 1,3 % d'eau ou plus.

Le système eau-phénol a été étudié par Schreinemakers et Lehfelddt sous différentes pressions. Quand celle-ci est supérieure à la tension de vapeur de la solution critique, l'isobare de distillation cesse de couper la courbe de trouble et passe au-dessus ; mais elle présente toujours un point d'ébullition minimum. D'après cela l'existence de l'azéotropisme ne permet pas de prévoir le voisinage d'un champ hétérogène de liquides ; ces deux phénomènes, azéotropie et démixtion, doivent venir de causes différentes.

La condensation d'une vapeur dont le point de rosée est supérieur au point de transition (composition comprise entre a et c) présente un phénomène curieux. Le thermomètre ne se fixe pas au point de transition parce que les gouttes de liquide ne restent pas en contact avec la vapeur, elles tombent dès leur naissance, le thermomètre baisse sans arrêt. L'inverse ne se produit pas pendant la distillation d'un mélange de composition comprise entre l_2 et m , car le liquide₂, en contact avec le liquide₁ qui se forme à ses dépens, fixe la température tant qu'il n'a pas disparu en entier.

IV. — SYSTÈMES TERNAIRES

§ 12. Représentation graphique des équilibres ternaires. —

Pour représenter les isothermes ou les isobares des systèmes ternaires nous emploierons le diagramme triangulaire bien connu, imaginé par Gibbs, dont je rappellerai les propriétés. Il s'agit de figurer sur un plan en représentation cotée l'équilibre d'une phase ou d'un complexe de phases à la température t et sous la pression p . On connaît les concentrations x, y, z , des trois constituants A, B, C, évaluées en grammes ou en molécules-grammes et rapportées à 100 grammes ou molécules-grammes de la phase ou du complexe. La position du point figuratif M est définie de la manière suivante : Sur les trois côtés d'un

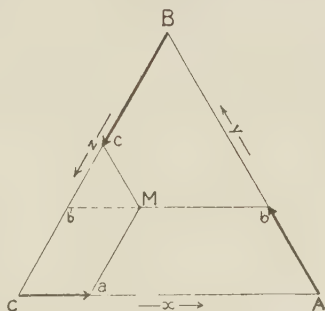


Fig. 10.

triangle équilatéral, « le triangle des concentrations A, B, C, » (*fig. 10*), on porte :

A partir de C, sur CA, une longueur Ca proportionnelle à x ,

» A, » AB, » Ab » y ,

» B, » BC, » Bc » z ,

puis on mène par a la parallèle aM à BC, par b la parallèle bM à CA, par c la parallèle cM à AB. Ces trois droites se coupent au point M qui est la projection sur le plan des concentrations du point figuratif de la phase ou du complexe représenté. On a :

$$Ca + Ab + Bc = \text{côté du triangle}$$

traduction géométrique de la relation :

$$x + y + z = 100 \text{ grammes ou molécules-grammes.}$$

Pour avoir le point figuratif $\mathfrak{M}$ du complexe ou de la phase on élève à partir de M une perpendiculaire $M\mathfrak{M}$ au plan du triangle de longueur proportionnelle à la température t de l'équilibre ; plus simplement on inscrit à côté de M une cote égale à cette température. Ce diagramme permet de représenter des équilibres isobares (ou isothermes si à température constante on mène $M\mathfrak{M}$ proportionnel à la pression). Le lieu des points figuratifs est la surface d'équilibre comprise tout entière à l'intérieur du prisme de base A, B, C.

Les sections planes de cette surface par des plans parallèles au plan du tableau sont, à pression constante, des isothermes d'équilibre. Les points A, B, C, représentent les constituants purs, tandis que les trois systèmes binaires se projettent suivant les côtés AB, BC et CA.

Il est préférable d'utiliser le système des parallèles aux côtés plutôt que celui des parallèles aux hauteurs. En effet d'après la relation géométrique :

$$Cb' = Ab.$$

La position du point M s'obtient en portant sur CB la longueur $Cb' = y$ sur CA la longueur $Ca = x$ et en menant des parallèles aux axes qui se coupent en M. Sous cette forme on reconnaît les coordonnées obliques dont l'emploi, identique à celui des coordonnées rectangulaires, évitera aux chimistes peu familiers avec ce mode de représentation les erreurs de pointé. On facilitera encore les constructions

en utilisant des triangles divisés qu'on peut facilement se procurer dans le commerce et dont la figure (11) représente une réduction⁽²⁷⁾.

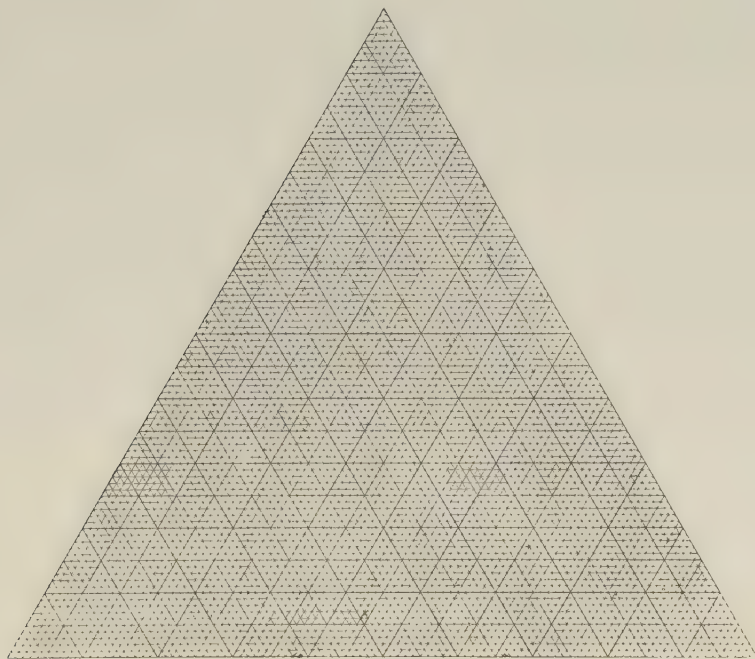


Fig. 11. — Triangle divisé pour diagrammes ternaires. 1/2 grandeur nature.

§ 13. **Entraînement à la vapeur de deux liquides insolubles dans l'eau et complètement miscibles entre eux.** — En dehors des travaux de Schreinemakers (*loc. cit.*) nous possédons fort peu de données sur ces équilibres. Le cas le plus simple qui se puisse présenter est celui où l'on associe deux liquides complètement miscibles avec un troisième insoluble dans chacun des deux premiers. Comme exemple de ce type d'équilibre on peut citer l'entraînement à la vapeur des mélanges de carbures d'hydrogène ; c'est le cas du

⁽²⁷⁾ A l'exemple de ce qui se faisait depuis quinze ans à l'étranger, les Établissements Poulenc vendent maintenant des blocs de 100 triangles divisés que nous utilisons couramment au laboratoire.

système eau-benzène-toluène étudié par A. Golodetz ⁽²⁸⁾, par C. v. Rechenberg ⁽²⁹⁾ et par moi-même dans le présent mémoire.

Lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de toluène et d'eau à un

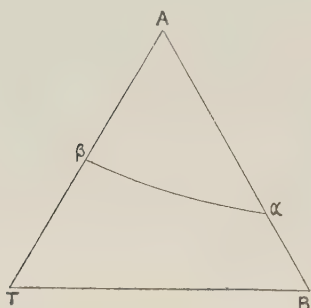


Fig. 12. — Système eau-benzène-toluène.

mélange bouillant d'eau et de benzène, la température d'ébullition, primitivement égale au point d'eutexie du système eau-benzène, s'élève progressivement jusqu'au point d'eutexie du système eau-toluène. Sur le diagramme triangulaire de la figure (12), α et β sont les projections des points d'eutexie respectifs des systèmes eau-benzène et eau-toluène. Au fur et à mesure que le point d'ébullition s'élève, le point figuratif de la vapeur émise par le complexe eau + (benzène + toluène) décrit la ligne $\alpha\beta$, d' α vers β . Cette espèce de

ligne d'eutexie divise la surface de rosée en deux nappes, la nappe de rosée des carbures $B\alpha\beta T$, et la nappe de rosée de l'eau pure $A\alpha\beta$ qui se coupent suivant la ligne $\alpha\beta$ et n'ont d'autre contact avec la surface d'ébullition que les points α et β .

En associant deux liquides partiellement miscibles à un troisième qui se dissout en toutes proportions dans chacun des deux premiers nous obtiendrons toute une autre classe de diagrammes :

§ 14. **Système acétone-eau-phénol.** — Prenons d'abord un système binaire du type (IIIa) à point de transition et à azéotrope minimum, tel que le système eau-phénol et ajoutons-lui de l'acétone, nous obtenons le système acétone-eau-phénol très complètement étudié par F. A. H. Schreinemakers ⁽³⁰⁾.

La figure (13) est relative à une pression inférieure à 150 millimètres ; le système binaire phénol-eau se projette sur la base PhE , l_1 et l_2 , sont les traces de la ligne de trouble à la température d'ébullition, V le point figuratif de la vapeur de transition en équilibre avec les solutions conjuguées l_1 , l_2 . Quand on ajoute de l'acétone aux mélanges

⁽²⁸⁾ *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 78, p. 641 ; 1912

⁽²⁹⁾ *Einfache u. fraktion. Distillation (loc. cit.)*, p. 422 et 452

⁽³⁰⁾ *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 39, p. 485 ; 1901 ; t. 40, p. 440 ; 1902 ; t. 41, p. 331 ; 1902 ; *Arch. Néerlandaises (S. II)*, t. 8, p. 168 ; 1903.

d'eau et de phénol, les points figuratifs des solutions conjuguées décrivent les branches $l_1\alpha_1\alpha_2\alpha$ et $l_2\beta_1\beta_2\beta$ de la courbe gauche de trouble et d'ébullition, et viennent se rejoindre au point critique $\alpha\beta$. La vapeur γ_1 en équilibre avec les solutions α_1 et β_1 s'enrichit rapidement en acétone, son point figuratif décrit la courbe $V\gamma_1\gamma_2\gamma$. Au point critique les côtés $\alpha\gamma$ et $\beta\gamma$ du triangle de conjugaison $\alpha\beta\gamma$ viennent s'appliquer l'un sur l'autre, les solutions conjuguées se confondant en une seule. La surface d'ébullition se décompose en deux nappes : la première s'appuie sur les lignes d'ébullition binaires et sur la ligne de

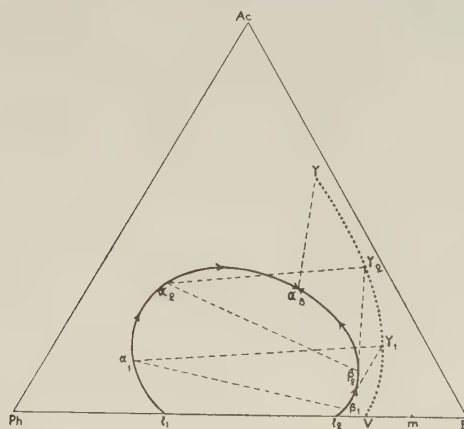


Fig. 13. — Système eau-phénol-acétone.

trouble $l_1\alpha_1\alpha\beta_1l_2$, la seconde est la surface réglée formée par les lignes de conjugaison du champ hétérogène. Elle est entièrement recouverte par la surface de rosée qui s'appuie sur les lignes de rosée des trois côtés. A l'aide de considérations théoriques Schreinemakers a décrit les phénomènes pour des températures supérieures à $56^{\circ},5$ ou des pressions dépassant 150 millimètres, mais il disposait d'un nombre trop réduit de déterminations de compositions de vapeur pour donner autre chose que des indications qualitatives sur le déplacement de la ligne $V\gamma$.

Dans ce genre de systèmes, il n'existe pas de *mélanges ternaires* à point d'ébullition fixe. Un liquide ternaire divisé en deux couches en équilibre avec sa vapeur constitue en effet un système univariant à pression ou température constante (plus brièvement un système [P] ou [T] univariant) ; pour réaliser la [P] ou [T] invariance il faudrait le contact des nappes de rosée et d'ébullition, contact que l'observation

makers (*loc. cit.*) ⁽¹⁾. *Arch. Néer* [II], t. 7, p. 251-265; 1902 et *Proc. Amst.*, t. 23, p. 1151-1160, 1921; a étudié à l'aide de la surface ζ les variations du point de rosée et de composition qui en résultent pour la vapeur, plus généralement il a examiné l'influence d'un nouveau constituant sur la phase vapeur des équilibres naires [P] ou [T] invariants à $(n + 1)$ phases. Je résume brièvement les résultats de ses recherches.

Considérons un système binaire formé de deux constituants Y et Z. Sous la pression P, les solutions conjuguées l_1 , l_2 émettent d'après la réaction :

$$\lambda_1 l_1 + \lambda_2 l_2 = V,$$

une vapeur V. Quand la vapeur est *d'eutexie*, les coefficients λ_1 , λ_2 sont tous deux positifs, la vapeur a une composition *moyenne* de celles des deux solutions conjuguées. Quand la vapeur est de *transition* l'un des coefficients λ est négatif, la vapeur a une composition *non-moyenne* de celles des solutions conjuguées. Ajoutons alors au système une *trace* d'un nouveau constituant X qui déplace légèrement les points figuratifs des trois phases. Les concentrations infiniment petites de X dans les solutions conjuguées et la vapeur sont respectivement x_1, x_2 et x . La variation correspondante $(dT)_P$ qui en résulte pour le point d'ébullition obéit à la relation

$$(dT)_P = \frac{RT^2(c - x)}{\Delta Q}$$

où c est la concentration de la substance X dans le *mélange réduit*, définie par l'équation :

$$c = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2$$

et ΔQ la chaleur de vaporisation du mélange réduit. Suivant le signe de $(c - x)$, c'est-à-dire suivant la richesse en constituant X du mélange réduit par rapport à la vapeur, $(dT)_P$ est positif ou négatif.

Examinons d'abord le cas d'une vapeur d'eutexie (type I ou II).

1° $c - x > 0$. Le mélange réduit est plus riche en X que la vapeur (*fig. 15a*). Une addition de X au complexe binaire *élève* le point d'ébullition. Dans le triangle de conjugaison $\alpha\beta\gamma$ le point figuratif γ de la vapeur est entre l'axe ZY et la droite joignant les deux solutions conjuguées $\alpha\beta$.

2° $c - x < 0$. Le mélange réduit est moins riche en X que la vapeur (*fig. 15b*). Une addition de X au complexe binaire *abaisse* le point d'ébullition. Dans le triangle de conjugaison $\alpha\beta\gamma$, le point figuratif γ de la vapeur est du même côté de l'axe ZY et de la ligne de conjugaison $\alpha\beta$ des liquides.

Le point figuratif de la vapeur décrit la courbe $V\gamma$; la trace δ du mélange réduit est sensiblement l'intersection de cette courbe avec $\alpha\beta$. dans un équilibre [P] univariant, vis-à-vis d'une vapeur ternaire, le

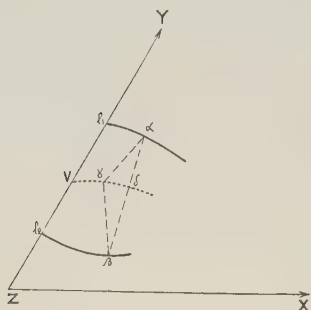


Fig. 15a.

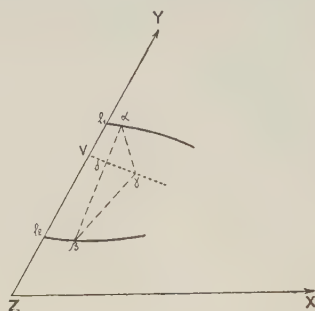


Fig. 15b.

mélange réduit joue le même rôle qu'un liquide binaire par rapport à la vapeur qu'il émet.

De même dans le cas d'une vapeur de transition (type III ou IIIa) le point de rosée s'élève ou s'abaisse suivant que le mélange réduit est plus riche (fig. 16a) ou moins riche (fig. 16b) que la vapeur en constituant X.

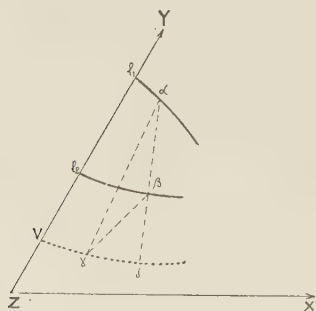


Fig. 16a.

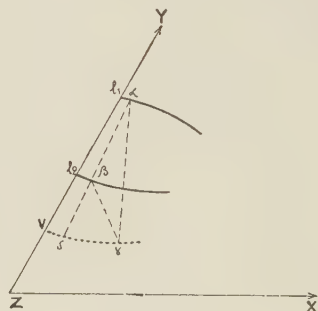


Fig. 16b.

Ces considérations sont valables même lorsque la substance X ajoutée n'est pas volatile, auquel cas $x = 0$. Elles sont généralisables pour un système n aire divisé en n couches et une phase vapeur, donc

[P ou T] invariant qu'on additionne d'un $(n + 1)$ ième constituant X. La concentration de X dans le mélange réduit est alors :

$$c = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + \dots \lambda_n x_n.$$

Le mélange réduit joue par rapport à la vapeur le rôle de la phase liquide dans la distillation des mélanges binaires homogènes.

V. — DISTILLATION ET RECTIFICATION

§ 17. Distillation et condensation des mélanges binaires. —

La distillation n'est pas une opération réversible et se distingue à cet égard de la fusion ou de la solidification des alliages. En effet, l'enceinte qui renferme le liquide à distiller loin d'être à une température *uniforme* comprend une paroi chaude, l'alambic, et une paroi froide, le réfrigérant avec le récipient où l'on recueille le distillat. De ce déséquilibre thermique résulte justement le phénomène de la distillation, qui transporte la matière de la paroi chaude à la paroi froide.

Considérons, par exemple, un mélange M de benzène et de toluène (*fig. 17*). Pour observer à la vaporisation ou à la liquéfaction les phénomènes réversibles analogues à ceux de la fusion ou à la solidification, il faut chauffer ou refroidir le mélange dans une enceinte *close*, à pression *constante* et à température *uniforme*, par exemple dans un thermostat dont on élève ou on abaisse graduellement la température. On verra alors le liquide émettre au point E sa première bulle de vapeur V ; en élevant la température le point figuratif du liquide se déplacera de E à L, tandis que celui de la vapeur se déplacera de V à R ; au point de rosée R la dernière goutte de liquide aura disparu. Réciproquement, quand on abaisse la température, la première goutte de rosée L apparaît au point de rosée de la vapeur M. Le point figuratif du résidu, de vapeur décrit la courbe RV, tandis que celui du condensat formé décrit la portion LE de la courbe d'ébullition. En V la dernière bulle de vapeur a complètement disparu. Dans les deux cas les points figuratifs du liquide et de la vapeur décrivent les

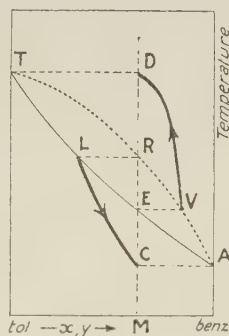


Fig. 17. — Distillation et condensation.

mêmes chemins, mais en sens inverses ; *les phénomènes sont donc bien réversibles.*

Il n'en est plus de même à la distillation ou à la condensation. Le long des courbes d'ébullition et de rosée de l'isobare, la composition des phases liquide et vapeur sont des fonctions $x = \varphi(t)$, $y = \psi(t)$ de la température. Volatilisons dm_0 grammes d'un mélange liquide de composition x_0 et de masse totale 100 grammes, dm_0 étant une quantité infiniment petite. La vapeur émise a pour composition y_0 , la masse du résidu liquide est devenue $(100 - dm_0)$ grammes, sa composition x_1 et son point d'ébullition $t + dt$. A son tour le résidu x_1 émet une nouvelle quantité dm_1 de vapeur de composition $y_1 < y_0$. Le distillat, qui est formé de toutes les vapeurs émises jusqu'à cet instant, et soustraites aussitôt après leur formation du contact du liquide résiduel, a pour composition globale z_1 :

$$z_1 = \frac{y_0 dm_0 + y_1 dm_1}{dm_0 + dm_1} \quad (8)$$

avec les inégalités :

$$x_0 < z_1; \quad y_1 < z_1 < x_0; \quad z_0 = y_0.$$

D'une façon générale, a un instant quelconque au cours de la distillation, la composition z_n du distillat est :

$$z_n = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} y_i dm_i}{\sum_{i=0}^{i=n} dm_i} \quad (9)$$

avec les inégalités :

$$x_0 < z_n < y_0.$$

Ainsi la composition du distillat est au centre de gravité des compositions des vapeurs élémentaires. Le distillat est toujours moins riche en constituant le plus volatil que la vapeur émise par le liquide initial dont on est parti ; il est plus riche en constituant le plus volatil que la vapeur émise par le résidu liquide. Quand la distillation est terminée, il est clair que le distillat doit avoir la composition du liquide dont on est parti. Puisque le résidu s'enrichit constamment en constituant le moins volatil, la distillation doit se terminer au point d'ébullition du toluène. La courbe tracée par le point figuratif du distillat est donc analogue à VD. Quand on connaît le dia-

gramme d'ébullition, on peut calculer pour tout mélange liquide x_0 , la *courbe du distillat* par les équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_n = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} y_i dm_i}{\sum_{i=0}^{i=n} dm_i} \\ dm_i = m_i \frac{x_i - x_{i+1}}{y_i - x_{i+1}} \end{array} \right. \quad (10)$$

Inversement, quand on refroidit la vapeur D de composition y_0 (c'est le mélange de benzène et de toluène dont nous venons d'étudier la distillation), elle donne une rosée L de composition x_0 . A un instant quelconque, le condensat partiel, soustrait au fur et à mesure de sa formation par le réfrigérant du contact du résidu de vapeur, est plus riche que le condensat initial, et moins riche que la vapeur initiale en constituant le plus volatil. Son point figuratif décrit la courbe LC, qu'on peut calculer et construire à l'aide d'un système d'équation analogue à (10).

La distillation et la condensation sont donc deux phénomènes symétriques, mais irréversibles. A chaque mélange est affectée une courbe particulière; par conséquent, tout système possède un faisceau de *courbes des distillats* et un faisceau de *courbes des condensats*. L'intérêt de ces courbes est considérable pour expliquer et effectuer en pratique la séparation des constituants des mélanges par rectification.

§ 18. **Distillation et condensation fractionnées.** — La distillation fractionnée est l'opération qui consiste à séparer les constituants d'un mélange en profitant de ce que le constituant le plus volatil se concentre dans la vapeur, et le constituant le moins volatil dans le résidu liquide. Si, au lieu de recueillir la totalité du distillat dans un même récipient, revenant par là au mélange liquide d'où nous sommes partis, nous en recueillons les *fractions* successives dans une série de flacons, nous aurons :

- 1^o Des fractions de tête, plus riches en constituant volatil que le mélange à traiter ;
- 2^o Des fractions moyennes, aussi riches en constituant volatil que le mélange à traiter ;
- 3^o Des fractions de queue, moins riches en constituant volatil que le mélange à traiter.

C'est ce que montre un simple examen de la figure (18). Le mélange initial M_1 émet à son point d'ébullition T_1 une vapeur V_1 , qui, après condensation dans le réfrigérant, est recueillie dans un flacon collecteur.

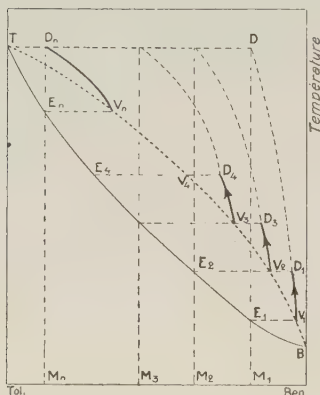


Fig. 18. — Distillation fractionnée.

Pendant le cours de l'opération le distillat décrit la courbe du distillat V_1D_1D . Le point d'ébullition du résidu s'élevant, lorsqu'il atteint la température T_2 nous changeons le flacon collecteur. A ce moment le point figuratif D_1 du distillat quitte la courbe du distillat V_1D_1D relative au mélange initial M_1 pour sauter en V_2 . Le point figuratif du distillat de la deuxième fraction décrit alors la courbe V_2D_2 , segment de la courbe du distillat relative au mélange M_2 (résidu de M_1 à la température T_2). A la température T_3 nous changeons de nouveau de flacon, le point figuratif du distillat saute de D_2 sur la courbe du distillat du résidu M_3 , etc... La courbe en escalier $V_1D_1, V_2D_2, \dots, V_nD_n$ est la courbe de fractionnement ; $D_1, D_2, \dots, D_n$, les points figuratifs des fractions *.

Nous pouvons ainsi « étaler » notre liquide entre son point d'ébullition et celui du composant le moins volatil. Comme le distillat de tête est plus riche en constituant le plus volatil que le mélange M_1 , la première fraction D_1 bout à une température inférieure à T_1 . Elle fournira par distillation fractionnée une nouvelle fraction initiale encore plus riche que D_1 en constituant le plus volatil.

Ainsi, en répétant le processus, nous arriverons à isoler les deux constituants. Au bout d'une série infinie de distillations la séparation devient quantitative, puisqu'à chaque opération la masse des fractions moyennes diminue au profit de celles des fractions extrêmes.

Tout ce que nous venons de dire s'applique intégralement à la condensation fractionnée. C'est l'opération qui consiste à recueillir en plusieurs fractions les gouttes de rosée d'une vapeur en train de se condenser. Nous aurons une courbe de fractionnement en escalier, s'appuyant par en dessous sur la ligne d'ébullition. La méthode permet la séparation des deux constituants comme la distillation.

* Sur la fig. 18 au lieu de D_3 et D_4 lire D_2 et D_3 .

§ 19. **Les azéotropes, mélanges inséparables.** — Jusqu'ici nous n'avons raisonné que sur des systèmes de liquides totalement miscibles ne présentant ni maximum ni minimum de point d'ébullition. La présence d'un azéotrope ou d'un eutectique modifie complètement la forme des faisceaux des courbes de distillation ou de condensation et introduit des limites infranchissables à la séparation des constituants.

1° *Maximum de point d'ébullition.* — Considérons le système acétone-chloroforme (fig. 19). Un mélange M_1 moins riche en chloroforme que l'azéotrope A admet une courbe de distillat V_1D_1 qui se termine au point d'ébullition de l'azéotrope A et une courbe de con-

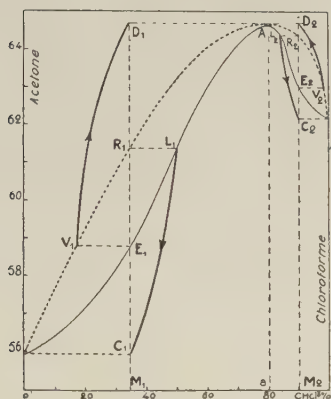


Fig. 19. — Système acétone-chloroforme.

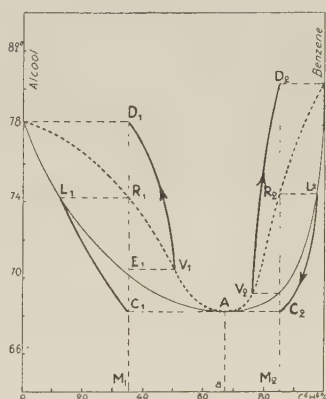


Fig. 20. — Système alcool éthylique-benzène.

densat L_1C_1 qui se termine au point de rosée de l'acétone. Un mélange M_2 , moins riche en acétone que l'azéotrope, admet une courbe de distillat V_2D_2 qui se termine au point d'ébullition de l'azéotrope A, et une courbe de condensat L_2C_2 qui se termine au point d'ébullition du chloroforme.

La température finale de la distillation est toujours la même et coïncide avec le point d'ébullition de l'azéotrope ; pour cette raison le point A est un point de *distillation stable*. Au contraire, suivant le sens où l'on s'écarte — même fort peu — du point A, la température finale de la condensation est très différente : pour les mélanges analogues à M_1 , c'est le point d'ébullition de l'acétone ; pour les mélanges M_2 moins riches que A en acétone, c'est le point d'ébullition du chloroforme. Pour cette raison le point A est un point de *conden-*

sation instable. Lorsqu'on s'en écarte infiniment peu, l'équilibre, loin de se rétablir par condensation, s'en écarte davantage dans le sens acétone ou chloroforme.

2° *Minimum de point d'ébullition*. — La figure (20) se rapporte aux mélanges de benzène et d'alcool éthylique, elle s'explique d'elle-même. La température de condensation finale coïncide toujours avec le point d'ébullition de l'azéotrope A, qui pour cette raison est un point de *condensation stable*. Au contraire, suivant la composition du mélange M_x , par rapport à celle de l'azéotrope, la distillation a pour température finale soit le point d'ébullition du benzène, soit celui de l'alcool. Par conséquent le point A est un point de *distillation instable*.

Dans tous les cas le point d'ébullition de l'azéotrope est une température limite, sa composition, une composition limite. Tout se passe comme si deux isobares de mélanges *non* azéotropes se trouvaient accolées. Ainsi la distillation ou la condensation des mélanges binaires à azéotropes sont équivalentes à deux espèces de distillations ou condensations normales.

Sans qu'il soit nécessaire d'insister davantage les systèmes de liquides partiellement miscibles à point d'eutexie (types I et II) se comportent comme les liquides miscibles en toutes proportions à minimum azéotropique. La composition eutectique est donc elle aussi une composition limite.

Si l'on cherche à séparer par distillation ou condensation fractionnée à une *seule* pression les constituants A et B d'un système à azéotrope il est impossible d'y arriver. Suivant que le mélange à traiter est plus riche ou moins en constituant A que l'azéotrope, on isole le constituant A *ou* le constituant B, et toujours le mélange azéotropique. Cela est évident d'après les courbes de distillat et de condensat des figures (19) et (20). *La concentration azéotropique se présente sous chaque pression comme une limite infranchissable*. C'est l'existence d'un azéotrope eau-alcool qui empêche la rectification de fournir un produit renfermant moins de 4,43 o/o d'eau ⁽³⁴⁾.

⁽³⁴⁾ La distillation et la condensation fractionnées sont deux méthodes de séparation qui peuvent toujours donner des résultats quantitatifs si on les applique sous deux pressions différentes en formant un cycle. En effet, un mélange n'est azéotrope que sous une pression déterminée. Pour le système eau alcool un écart d'une atmosphère déplace de 4 o/o la composition de l'azéotrope, ainsi que l'ont montré Masing, Merriman et Wresky. En rectifiant à basse pression un alcool dilué on peut obtenir un mélange plus riche en alcool que l'azéotrope de 760 millimètres, donc *hyperazéotrope*

§ 20. Construction graphique des déplacements d'équilibre.

— Le principe général des constructions graphiques repose sur les équations suivantes qui expriment que la loi de Lavoisier s'applique au système :

1° La somme des masses m_i de toutes les phases est constante et égale à la masse M du complexe :

$$\sum_{i=1}^{i=n} m_i = M. \quad (11)$$

2° Les masses ξ , η , ζ de chacun des constituants X, Y, Z, etc..., se conservent quels que soient le déplacement et l'état d'équilibre du système :

$$\sum_{i=1}^{i=n} m_i x_i = \xi; \quad \sum_{i=1}^{i=n} m_i y_i = \eta; \quad \sum_{i=1}^{i=n} m_i z_i = \zeta; \quad (12)$$

les concentrations x_i , y_i , z_i et les masses m_i pouvant être évaluées en grammes ou en molécules-grammes.

Considérons alors un complexe ternaire de deux phases 1 et 2. Soit :

ξ , η , ζ la composition du complexe (liquide initial), M sa masse ;
 x_1 , y_1 , z_1 la composition de la phase 1 (résidu), m_1 sa masse ;
 x_2 , y_2 , z_2 la composition de la phase 2 (vapeur), m_2 sa masse ;

Nous partirons toujours de 100 molécules ou 100 grammes de système. Entre les phases et le complexe nous avons les relations [cas particulier des équations (12)] :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 m_1 + x_2 m_2 = 100 \xi \\ y_1 m_1 + y_2 m_2 = 100 \eta \\ z_1 m_1 + z_2 m_2 = 100 \zeta \end{array} \right. \quad (13)$$

Pour que ce système de trois équations linéaires à trois inconnues m_1 , m_2 , 100 admette des solutions différentes de zéro, il faut que son déterminant caractéristique soit nul :

sous cette pression. Celui-ci pourra encore être enrichi jusqu'à l'alcool anhydre par une nouvelle rectification sous la pression atmosphérique. Telle est la méthode de préparation de l'alcool absolu dont M. E. Barbet a bien voulu, à ma demande, tenter la réalisation industrielle (E. BARBET, B. F., n° 585.981, nov. 1923).

$$\Delta \equiv \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & \xi \\ y_1 & y_2 & \eta \\ z_1 & z_2 & \zeta \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

Δ représente en coordonnées trilinéaires l'équation d'une droite passant par les points $m_1(x_1, y_1, z_1)$, $m_2(x_2, y_2, z_2)$ et $M(\xi, \eta, \zeta)$. Ainsi les points figuratifs du complexe, du résidu et de la vapeur sont en ligne droite.

Généralisation. — Lorsqu'un système ternaire est divisé en plus de deux phases, rien n'empêche de grouper ses phases en deux complexes partiels $m_1(x_1, y_1, z_1)$ et $m_2(x_2, y_2, z_2)$ auxquels on appliquera les équations 13. Les points figuratifs du système et des complexes partiels seront en ligne droite. Nous pourrions de même appliquer les équations 13 à chaque complexe partiel divisé en deux groupes de phases. Nous arrivons ainsi à la règle essentielle, base de toutes les constructions graphiques :

RÈGLE. — *Quand un complexe est divisé en deux phases ou groupes de phases, les points figuratifs du complexe et des deux phases ou groupes de phases sont en ligne droite.*

Les équations 13 fournissent les masses m_i des phases en fonction des concentrations ; mais elles sont aussi représentées géométriquement. Le point figuratif du système est au centre de gravité de ceux des phases. Par conséquent : *le rapport des masses des deux phases ou groupes de phases est égal à l'inverse du rapport des distances du point figuratif du système aux points figuratifs des deux phases ou groupes de phases.*

Cette règle se généralise facilement au cas d'un système de n constituants divisés en deux phases ou groupes de phases. On a toujours un système de n équations du premier degré à trois inconnues m_1, m_2 et 100. L'équation de la droite de conjugaison s'obtient en égalant à zéro les $n-2$ déterminants caractéristiques qu'on peut former avec les coefficients des équations du système. Elle s'applique encore à un mélange binaire, et dans tous les cas les masses des phases sont représentées graphiquement par les segments qui joignent leurs points figuratifs au point figuratif du complexe.

§ 21. Distillation et condensation des systèmes ternaires.

— Lorsqu'on connaît les isobares d'ébullition et de rosée d'un système ternaire, il reste en outre à déterminer les déplacements d'équilibre avec la température. Il faut encore tracer les chemins décrits par les points figuratifs du liquide et de la vapeur pendant la vaporisa-

tion et la liquéfaction. Schreinemakers ⁽³⁵⁾ a montré qu'il était possible de construire les *courbes de distillation* — décrites par le résidu liquide — et les *courbes de condensation* — décrites par le résidu de vapeur — lorsque la correspondance liquide/vapeur a été déterminée sur chaque isotherme des surfaces isobares. Il suffit pour cela d'appliquer la règle du paragraphe précédent.

Sur la figure (21), les lignes en trait plein sont des isothermes d'ébullition 1, 2, 3, 4, 5, de températures croissantes, conjuguées des isothermes de rosée 1, 2, 3, 4, 5, en pointillé.

Un mélange liquide L_1 émet à la température T_1 une vapeur V_1 . Au cours de la distillation, la température s'élève à T_2 ; les points figuratifs du résidu L_2 , de la vapeur V_1 et du complexe L_1 doivent être en ligne droite. On obtient le point figuratif du résidu L_2 en prenant l'intersection de l'isotherme d'ébullition 2 avec la droite V_1L_1 . De même à la température T_3 , le point figuratif du résidu L_3

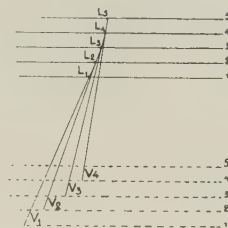


Fig. 21.

s'obtient en prenant l'intersection de l'isotherme 3 avec le prolongement de la droite V_2L_2 , et etc... La courbe $L_1, L_2, L_3, \dots$, est la *courbe de distillation* relative au mélange L_1 ; c'est le chemin décrit par le point figuratif de la phase liquide pendant la distillation. Sa conjuguée $V_1, V_2, V_3, \dots$, est décrite par le point figuratif de la vapeur.

Inversement, on pourrait construire de la même manière la *courbe de condensation* d'une vapeur. Mais il est clair que cette courbe n'est autre que la conjuguée sur la surface de rosée d'une courbe de distillation de la surface d'ébullition. Ainsi, sur chacune des nappes de l'isobare on a un faisceau de lignes de déplacement d'équilibre. L'ensemble d'une courbe de distillation et de la courbe de condensation conjuguée est analogue à l'ensemble des lignes d'ébullition et de rosée d'un système binaire.

Les courbes de distillation vont aboutir à différents sommets du système ternaire. Les projections sur le plan des concentrations de certaines courbes de distillation sont confondues avec les projections des courbes de condensation conjuguées.

Ces lignes divisent le triangle en champs de distillation; elles sont à un système ternaire ce qu'un azéotrope ou un eutectique est à un

(35) Arch. Néerlan. (S. II), t. 7, p. 137; 1902.

système binaire, des obstacles aux séparations. D'un côté de la « ligne infranchissable » les courbes de distillation vont aboutir à un constituant, et de l'autre à un constituant différent.

Lorsqu'on a déterminé ces deux réseaux de lignes d'équilibre, on possède sur le système ternaire des connaissances équivalentes à celles que fournissent les courbes d'ébullition et de rosée d'un diagramme binaire. Il faut remarquer, en effet, que les faisceaux de distillation et de condensation peuvent être décrits par vaporisation ou liquéfaction à *température uniforme* (Cf. § 17). L'étude en quelque sorte « statique » de la question est terminée, il s'agit maintenant de passer à celle des processus irréversibles de la distillation et de la condensation à *température non uniforme*.

A chaque complexe liquide correspond alors une *courbe de distillat* comme chez les mélanges binaires. Celle-ci peut se construire en appliquant la règle du paragraphe 20 : A un moment donné, le complexe L_0 est divisé en un résidu L_n , un distillat D_{n-1} et une très faible masse de vapeur V_n ; trouver le point figuratif du distillat D_n ? Il suffit de prendre le point d'intersection D_n des droites $L_n L_0$ et $D_{n-1} V_n$; on construit ainsi de proche en proche la courbe de distillat du complexe L_0 . La *courbe du condensat* s'obtient d'une façon analogue.

Les courbes des distillats et des condensats ne sont pas des lignes d'équilibre ; il en existe une double infinité, tandis qu'il n'y a qu'une simple infinité de courbes de distillation et de condensation.

A la courbe de rosée d'un système binaire correspond le faisceau des courbes de condensation du système ternaire et à la courbe d'ébullition, le faisceau des courbes de condensation. De même pour les mélanges binaires on a un faisceau de courbes des condensats et des distillats, tandis que chez les systèmes ternaires chacun de ces faisceaux est double. Plus exactement à toute courbe de distillation d'un système ternaire correspond un réseau de courbes de distillats dont les pieds s'appuyent sur la courbe de condensation conjuguée de la ligne de distillation. Il en est de même pour chaque courbe de condensation qui possède son faisceau de courbes de condensats.

Je ne m'étends pas davantage sur ces propriétés parce que j'en ferai de nombreuses applications dans mon travail expérimental.

§ 22. **La rectification.** — La rectification est une méthode de séparation qui en une seule opération donne les mêmes résultats qu'une série de distillations ou de condensations fractionnées. Elle consiste à faire barboter d'une façon adiabatique la vapeur du mélange à résoudre dans des liquides de plus en plus riche en consti-

tuant volatil. Ces liquides, disposés sur les plateaux d'une colonne, s'écoulent sous l'influence de la gravité en s'enrichissant en constituant le moins volatil. Finalement on a au sommet de l'appareil des vapeurs du constituant le plus volatil et à la base un résidu de constituant le moins volatil.

Nous n'exposerons pas la théorie de la rectification qui nous semble sortir du cadre de notre sujet. Dans les paragraphes précédents, nous pensons avoir bien séparé l'un de l'autre les phénomènes élémentaires de la condensation et de la distillation, et nous tenons à faire remarquer que la rectification est tout autre chose qu'une distillation fractionnée perfectionnée. C'est une opération mixte où les condensations et les distillations jouent chacune leur rôle en se superposant ⁽³⁶⁾. Le liquide d'un plateau émet par *distillation fractionnée* une vapeur qui se *condense partiellement* en barbotant dans le liquide du plateau immédiatement supérieur. Plus l'appareil est perfectionné et plus à chaque étage la vapeur tend à se mettre en équilibre avec le liquide du plateau. Par conséquent, les points figuratifs des phases relatifs à chaque élément de la colonne tendent à se placer sur les lignes ou les surfaces d'équilibre du diagramme.

§ 23. **Objet des recherches.** — Nous nous sommes proposé de déterminer le type de diagramme auquel appartiennent des systèmes ayant un grand intérêt pratique, de construire leurs surfaces d'ébullition et de rosée et d'en déduire toutes les particularités de la distillation de ces mélanges.

A cause de la complexité de ces recherches, nous avons dû limiter notre examen à l'étude de deux systèmes :

- 1^o Le système eau-benzène-toluène ;
- 2^o Le système eau-benzène-alcool éthylique.

⁽³⁶⁾ La condensation remplit directement un rôle séparateur dans le phénomène du *retour en arrière* des appareils G. Claude à rectifier l'air liquide.

PREMIÈRE PARTIE

SYSTÈME EAU-BENZÈNE-TOLUÈNE

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES BINAIRES EAU-BENZÈNE, EAU-TOLUÈNE

Le benzène et le toluène sont deux carbures presque insolubles dans l'eau, qui réalisent assez bien le cas (I) dont nous avons parlé dans notre introduction. En outre, d'après les mesures de G.-C. Schmidt⁽³⁶⁾ ainsi que l'a fait ressortir Schulze⁽³⁷⁾, les tensions de vapeur du système benzène-toluène obéissent presque à la règle des mélanges; les compositions de vapeur suivront donc très sensiblement la formule de Brown et il en résultera des simplifications dans le diagramme ternaire. Mais le toluène est un carbure, dont il est difficile de se procurer les grandes quantités, indispensables pour un tel travail, en qualité chimiquement pure et sa tension de vapeur n'est pas très exactement connue. Elle n'a guère été déterminée que par Kahlbaum⁽³⁸⁾. Aussi, cette incertitude rendra-t-elle assez précaire la valeur de nos vérifications théoriques.

§ 1. Miscibilité des mélanges d'eau et de benzène. — La solubilité de l'eau dans le benzène a été étudiée par différents auteurs⁽³⁹⁾, ⁽⁴⁰⁾, ⁽⁴¹⁾, ⁽⁴²⁾, ⁽⁴³⁾.

⁽³⁶⁾ *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 99, p. 71; 1921.

⁽³⁷⁾ *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 101, p. 113; 1922.

⁽³⁸⁾ *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 26, p. 603; 1898.

⁽³⁹⁾ W. HERTZ, *Ber. Chem. Gesell.*, t. 31, p. 2669; 1898.

⁽⁴⁰⁾ A. HANTZCH et F. SEBAUT, *Zeit. f. Physik. Chem.*, t. 30, p. 296; 1899.

⁽⁴¹⁾ GROSCHUFF, *Zeit. f. Elektroch.*, t. 17, p. 348, 1911.

⁽⁴²⁾ RICHARDS, CARVER et SCHUMB, *Am. Chem. Soc.*, t. 41, p. 2024; 1919.

⁽⁴³⁾ SIDGWICK, *Journ. of Chem. Soc.*, t. 117, p. 1340; 1920.

Nous nous occuperons de la miscibilité au voisinage du point d'eutectie $69^{\circ},25$. D'après Groschuff, qui a fait les observations les plus étendues :

à 66° le benzène dissout 0 gr. 255 d'eau pour 100 gr. de sol.
 à 77° — — — 0 gr. 339 — —

il n'existe, par contre, aucune détermination de la solubilité du benzène dans l'eau, dans le même intervalle de température. Nous avons entrepris de combler cette lacune :

Méthode de détermination du point de trouble. — J'ai déterminé la miscibilité par la méthode bien connue du point de trouble. Dans un tube à essai lavé à l'acide sulfochromique, rincé à l'eau distillée, séché puis étranglé au sommet dans la flamme d'un chalumeau, j'introduisais une certaine quantité d'eau à l'aide d'un entonnoir à tube effilé. Le tube étant préalablement taré sur une balance de précision, une nouvelle pesée permettait d'en déduire par différence le poids de l'eau qu'il contenait. A l'aide d'une pipette, on introduisait alors quelques gouttes de benzène (benzène cryoscopique « Poulenc ») exempt de thiophène, séché sur CaCl_2 et rectifié. Le tube était scellé immédiatement pour prévenir toute évaporation et pesé à nouveau (avec le morceau de verre détaché après étirage de la partie supérieure). On en déduisait le poids de benzène utilisé.

Les points de trouble ont été déterminés par chauffage des tubes, dans un grand bain de 3 litres d'eau — au-dessous de 90° , d'huile de paraffine, au-dessus — muni d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre à mercure (gradué en $1/10$ de degré au-dessous de 100° , en degrés au-dessus). Il est nécessaire de secouer énergiquement le tube et de le chauffer longtemps à une température très supérieure à celle du point de trouble du complexe si l'on veut observer un véritable équilibre. Les gouttelettes de benzène se dissolvent très lentement dans l'eau, sur laquelle elles surnagent comme si elles étaient en état de caléfaction. Il est nécessaire d'agiter et de chauffer jusqu'à ce que les gouttelettes aient disparu. En abaissant lentement la température, on voit apparaître un trouble qui disparaît par réchauffement. Le phénomène est réversible et le point de trouble ne varie pas si la température préalable de chauffe et l'agitation ont été suffisantes.

Résultats :

TABLEAU I

Poids du complexe utilisé	$\frac{\text{gr. C}^6\text{H}_6}{100 \text{ gr. de sol.}}$	Point de trouble	Chauffe	
			températ. maxim.	Durée
11,0065 gr.	0,504	$107^0 \pm 1^0$	115^0	1 h.
—	—	$107,4 \pm 1^0$	130^0	1 h.
11,1123	0,295	$57,7$	58^0	0 h. 20 m.
—	—	$73,7 \pm 1^0$	90^0	0 h. 40 m.
—	—	$74,3 \pm 0,05$	100^0	1 h.
—	—	$74,3 \pm 0,05$	125^0	1 h.
70,4273	0,247	$57,0 \pm 0,1$	100^0	1 h.

Nous avons adopté comme points de trouble les températures les plus élevées (chiffres en caractères gras).

En interpolant nos résultats et ceux de Groschuff, on trouve les compositions des couches benzéniques et aqueuses à $69^0,25$, température d'eutexie sous 760 millimètres :

TABLEAU II

Equilibre Eau-benzène à $69^0,25$

$$\frac{\text{gr. C}^6\text{H}_6}{100 \text{ gr. sol.}}$$

Couche aqueuse	Couche benzénique
0,281	99,721

§ 2. Principe de l'étude expérimentale des courbes de rosée. — Ainsi que nous l'avons rappelé dans notre introduction, les courbes de rosée des systèmes eau-carbure d'hydrogène obéissent à la relation :

$$m_A = 100 \frac{\pi_A}{P} = f(t) \quad (5)$$

LÉGENDE DE LA FIGURE 23

- A, Ballon d'un litre renfermant les deux liquides.
 B, Surchauffeur en cuivre, tube de 6 millimètres de diamètre, longueur 150 centimètres.
 C, Saturateur. Ballon en cuivre de 750 centimètres cubes.
 S, Serpentin en cuivre. Tube de longueur 4 mètres, 13 spires, 10 millimètres de diamètre.
 T, Thermostat en cuivre, diamètre 20 centimètres, hauteur 19 centimètres.
 U, Tube en U. La branche de dégagement n'a que 6 centimètres de diamètre.
 P, Agitateur rotatif.
 R, Régulateur à mercure-toluène.
 G, Bec de gaz à veilleuse V.
 H, Hélice à 4 pales, diamètre 6 centimètres.
 J, Cylindre de carton d'amiante.
 L, Trépid en fer.
 F, Réfrigérant.
 K, Tube à entonnoir relié au manostat.
 E, Entonnoir à décantation.

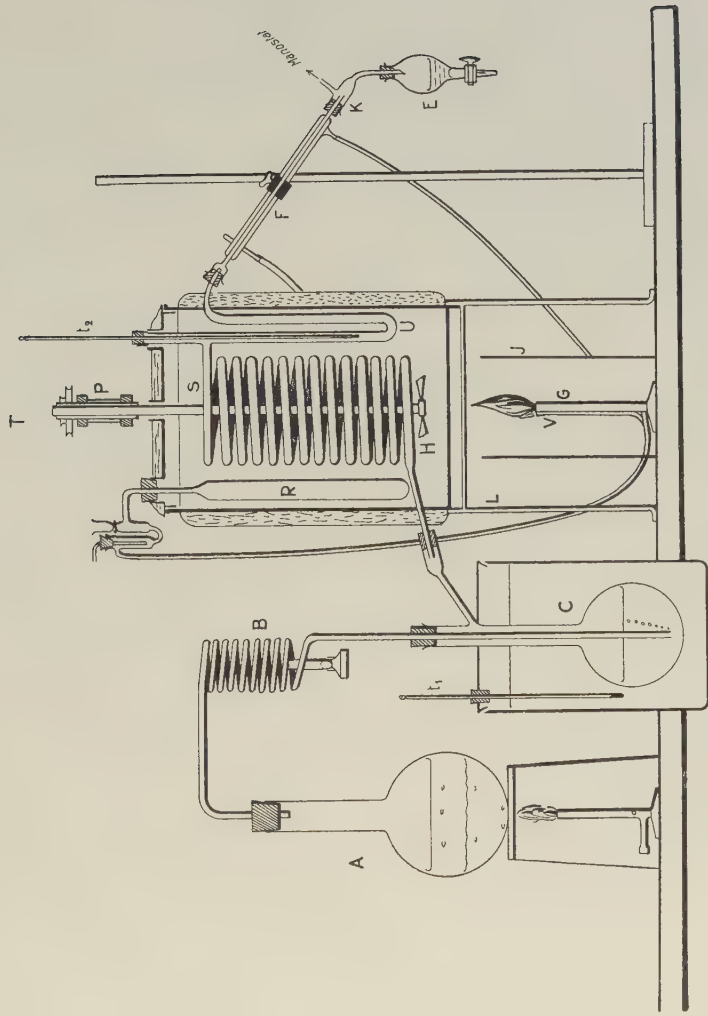


Fig. 23. — Appareil pour la méthode de condensation partielle.
 Echelle $3/40^{\text{e}}$ grandeur nature.

rouge, contenant environ 10 litres d'eau et soigneusement calorifugée, avec une garniture en feutre épais. Le régulateur R était d'un type facilement réglable pour une température quelconque par addition ou soustraction de toluène à l'aide de l'entonnoir à robinet. Il commandait le brûleur G ; la hauteur de la flamme de la veilleuse V étant elle-même réglée à l'aide d'un robinet à pointeau, de manière que l'oscillation de la température de régime ne dépasse pas $\pm 0^{\circ},01$.

Un moteur électrique, non représenté sur la figure, commandait la poulie de l'agitateur P.

L'arbre de celui-ci entraînait trois hélices H, placées en haut, en bas et au milieu à l'intérieur du serpentin S. Ce dernier en cuivre rouge mince avait environ 4 mètres de longueur. Grâce à son développement et à sa section ($d = 10$ millimètres) un peu plus forte que celle des autres tubes ($d = 6$ millimètres), les vapeurs y circulaient à vitesse ralentie ; elles avaient le temps de se mettre en équilibre de température avec la paroi de cuivre avant d'arriver au tube en U au delà duquel elles étaient condensées.

Le thermostat portait deux thermomètres ; le premier non figuré sur le dessin, gradué en dixièmes de degré, plongeait dans le bain thermostatique, le second t_2 était un thermomètre Baudin 0° , $+ 50^{\circ}$ à 100° gradué en $1/10$ et lu en $1/100$ avec une lunette à oculaire à micromètre. Un thermomètre aiguille, fixé sur la tige du Baudin avec des bagues en caoutchouc, permettait d'effectuer la correction de colonne émergente.

Manostat. — Toutes mes mesures ayant été effectuées au voisinage de la pression de 760 millimètres, je n'ai eu besoin que d'un manostat très simple pour ramener la pression à cette valeur (*fig. 24*)⁽⁴⁵⁾. Ayant relevé la pression atmosphérique et ramenée celle-ci à 0° , nous calculions l'écart à 760 millimètres que le manostat devait corriger. Soit, par exemple, à passer de 754 à 760 millimètres. Le tube B de l'éprouvette A pleine d'eau (hauteur 25 centimètres, diamètre 6 centimètres) était relié à la canalisation d'air comprimé et enfoncé dans ce liquide, jusqu'à ce que le manomètre M de l'atmosphère artificielle D (10 litres) indique une surpression de 6 millimètres. Quand la

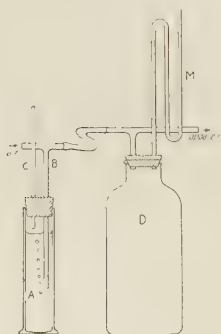


Fig. 24. — Manostat.

⁽⁴⁵⁾ KURT ARNDT, *Handbuch der physikalisch-chemischen Technik*, 2te Auf., p. 174, Abb. 166 et 167 ; F. Enke, éd., Stuttgart, 1923.

pression atmosphérique dépassait 760 millimètres, le tube B, complètement sorti de l'eau, était relié à une trompe à eau, tandis que le tube C était enfoncé dans le liquide d'une longueur convenable. Le manomètre M est un manomètre à eau avec une échelle graduée directement en millimètres de mercure. Chaque millimètre de Hg correspondant à 13 mm. 6 d'eau, je pouvais maintenir la pression aux environs de 760 $\pm$ 0 mm. 2 sans aucune difficulté.

§ 4. **Marche d'une expérience.** — Soit à déterminer la quantité d'eau contenue dans une vapeur mixte d'eau et de benzène, saturée d'eau à la température de 72°,50 :

1° On commence par régler le thermostat T (*fig. 23*) à la température de 72°,50 ;

2° Le ballon C, posé sur un petit trépied placé sur un tabouret devant la paillasse, aux trois quarts rempli d'eau distillée est chauffé à l'aide d'un bain d'eau à la température de 83°-84° qu'on repère au thermomètre t_1 ;

3° On allume le brûleur du surchauffeur B ;

4° On chauffe jusqu'à ébullition le mélange de benzène et d'eau contenu dans le ballon A de manière à recueillir environ une goutte par seconde de distillat au bec du réfrigérant F.

La température du bain C, celle de la cuve du thermostat et celle du thermomètre Baudin t_2 sont relevées toutes les minutes. Les températures du thermostat et celles de la vapeur circulant dans le tube en U coïncidaient à moins de 0°,05. Cet appareil permettait de réaliser une constante parfaite de la température. Au thermomètre Baudin nous arrivions à avoir une oscillation inférieure à 0°,02 pendant plus d'une heure, temps suffisant pour recueillir nos prises de distillat.

Nous ne connaissions pas exactement la température du surchauffeur B ; l'essentiel pour nous était d'avoir une température suffisante pour que la vapeur entrant dans le thermostat soit saturée seulement par rapport à l'un des constituants. Après l'expérience, en vidant le ballon C nous nous assurions qu'il ne renfermait qu'un seul liquide. L'emploi d'un surchauffeur nous paraît indispensable, sans cette précaution, la quantité de chaleur exigée pour la vaporisation du constituant A dans la vapeur eutectique (A + B) est telle qu'on observe une condensation partielle de B et qu'on n'arrive pas à dépasser le point d'eutexie.

§ 5. **Analyse des distillats.** — Pour analyser les distillats j'ai employé deux méthodes :

1° Dans une fiole jaugée de 100 centimètres cubes, préalablement

tarée, on recueille le distillat jusqu'à ce que le liquide affleure au trait de jauge. Le liquide est ensuite pesé à la balance de précision. On considère les deux constituants comme insolubles. Connaissant leurs densités on a la somme de leurs volumes et celle de leurs poids, par conséquent tous les éléments pour en déduire la composition du mélange.

A 18°, d'après S. Young ⁽⁴⁶⁾, la densité du benzène est $d_{\frac{18}{4}} = 0,87912$, son volume spécifique est donc $V_{\frac{18}{4}} = 1,1375$. Les équations suivantes permettent de calculer la composition du mélange :

$$\begin{cases} E + B = P \\ E + 1,1375 B = 100 \end{cases} \quad (16)$$

où :

B = Poids du benzène recueilli dans 100 centimètres cubes de distillat ;

E = Poids de l'eau recueillie dans 100 centimètres cubes de distillat ;

P = Poids de 100 centimètres cubes de distillat.

On déduit :

$$\begin{cases} B = \frac{100 - P}{0,1375} \\ E = \frac{1,1375 P - 100}{0,1375} \end{cases} \quad (17)$$

En divisant B et E respectivement par 78,05 et 18,02 on en déduit les nombres de molécules recueillies et enfin le pourcentage moléculaire m_{Aq} en eau :

$$\frac{m_{Aq}}{100} = \frac{\frac{E}{18,02}}{\frac{E}{18,02} + \frac{B}{78,05}} \quad (18)$$

Précision. — L'erreur relative commise sur m_{Aq} est donnée par la formule :

$$\frac{\Delta m_{Aq}}{m_{Aq}} = \frac{\Delta E}{E} - \frac{\Delta \left(\frac{E}{18,02} + \frac{B}{78,05} \right)}{\frac{E}{18,02} + \frac{B}{78,05}} \quad (19)$$

⁽⁴⁶⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tables*, 5^e éd., p. 273, 1923.

dans laquelle d'après le système (17) différentié logarithmiquement :

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{1}{1 - \frac{100}{P}} \frac{\Delta P}{P}; \quad \frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{1 - \frac{100}{1,1375 P}} \frac{\Delta P}{P} \quad (20)$$

L'erreur ΔP commise sur P ne peut être l'erreur de pesée, elle serait alors négligeable, P étant de l'ordre de 90 grammes et ΔP de l'ordre de 0 gr. 0005. Il faut considérer : 1° la difficulté d'ajuster le ménisque d'un liquide trouble au trait de la fiole jaugée ; 2° l'adhérence de gouttelettes de distillat hétérogène dans le tube du réfrigérant qui fait que les gouttes d'eau tombent par intermittence dans la fiole collectrice ; 3° la mauvaise définition de la température au moment de l'affleurement des liquides au trait de jauge, et l'erreur qui en résulte sur les densités des deux phases. D'après les expériences auxquelles je me suis livré, j'estime être en droit de prendre :

$$\Delta P = 0 \text{ gr. } 04 \text{ à } 0 \text{ gr. } 05,$$

P étant de l'ordre de 90 grammes :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{0,04 \text{ à } 0,05}{90}, \rightarrow 0,5 \text{ } ^0/_{00} \quad (21)$$

Dans une expérience nous avons trouvé :

$$P = 89 \text{ gr. } 0730,$$

on en déduit d'après (17) et (18) :

$$B = 79 \text{ gr. } 469; \quad E = 9 \text{ gr. } 604 \\ m_{\text{aq}} = 34,35 \text{ mol. gr.}$$

et d'après (20) :

$$\frac{\Delta B}{B} = - \frac{1}{0,125} \frac{\Delta P}{P} = - 8 \frac{\Delta P}{P} \\ \frac{\Delta E}{E} = + \frac{1}{0,013} \frac{\Delta P}{P} = + 77 \frac{\Delta P}{P}$$

En portant ces valeurs dans la formule d'erreur (19) et tenant compte de la grandeur et des signes de ΔB et ΔE , il vient :

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta m_{\text{Aq}}}{m_{\text{Aq}}} &= \frac{\Delta P}{P} \left[77 - \frac{\frac{77 \times 9,6}{18,02} - \frac{8 \times 79,5}{78,05}}{\frac{9,6}{18,02} + \frac{79,5}{78,05}} \right], \\
 &= \frac{\Delta P}{P} \left(77 - \frac{77 \times 0,533 - 8 \times 1,018}{1,551} \right) \\
 &\rightarrow 56 \frac{\Delta P}{P} \rightarrow 56 \times \frac{0,5}{1000} = \frac{2,8}{100}
 \end{aligned}$$

Le chiffre trouvé est exact à 2,8 % près :

$$m_{\text{Aq}} = 34,35 \pm 0,96.$$

2° Le distillat était recueilli dans un entonnoir à décantation de 60 à 70 centimètres cubes, préalablement taré. Les deux couches étaient pesées successivement. Pour éviter les évaporations le bouchon rodé supérieur possédait une ouverture latérale, qui permettait par une simple rotation du bouchon de laisser rentrer l'air pendant l'écoulement des couches. *Pour faciliter autant que possible la décantation, il est indispensable de n'utiliser que des vases préalablement bien dégraissés à l'acide sulfochromique.*

Dans une expérience on a recueilli :

Benzène	B = 48 gr. 1248
Eau	E = 7 gr. 4443.

D'où le pourcentage moléculaire d'eau dans le distillat :

$$m_{\text{Aq}} = 40,107.$$

Précision. — L'erreur relative sur m_{Aq} est encore donnée par la formule (19). Ici non plus ce n'est pas la précision de la balance qui intervient mais la difficulté qu'on éprouve pour séparer exactement les deux couches par décantation et écoulement. La somme B + E est connue exactement, et l'erreur ΔE commise sur l'eau en laissant écouler trop ou trop peu de ce liquide, est la même au signe près que celle commise sur le poids de benzène. J'arrivais à faire la séparation à 0 gr. 4 près, de sorte que :

$$\Delta E = + 0 \text{ gr. } 4 ; \quad \Delta B = - 0 \text{ gr. } 4.$$

D'où dans l'exemple précité :

$$\frac{\Delta m_{\text{Aq}}}{m_{\text{Aq}}} = \frac{0,4}{7,44} - \frac{0,0222 - 0,0051}{1,0297} \rightarrow \frac{3,7}{100}.$$

Le chiffre trouvé est exact à 3,7 % près :

$$m_{\text{Aq}} = 40,107 \pm 1,48.$$

La première méthode fournit des résultats un peu plus précis que la seconde, et, à cause de cela a été employée de préférence. Toutefois, afin d'éviter des erreurs plus lourdes, l'une et l'autre ont été appliquées concurremment dans un but de contrôle mutuel.

§ 6. **Résultats des mesures.** — Nous avons utilisé du benzène cryoscopique (Poulenc) exempt de thiophène de constantes :

$$P. E_{760} = 80^{\circ},3; \quad d_{\frac{25}{4}} = 0,87363; \quad n_D^{25} = 1,49795.$$

Ces valeurs coïncident sensiblement avec celles données dans les tables de Landolt (5^e éd.) mais nos constantes et, surtout l'indice de réfraction, sont un peu plus fortes que celles du benzène examiné par W. B. Parker et G. Thompson (⁴⁷).

Le toluène était du toluène pur de commerce, battu avec de l'acide sulfurique jusqu'à disparition de la réaction du thiophène à l'isatine; lavé, séché sur CaCl_2 et rectifié systématiquement au Vigreux jusqu'à obtenir un échantillon bouillant à $P.E_{760} = 110^{\circ},6$ et dont 95 o/o distillaient dans l'intervalle $110^{\circ},6 - 110^{\circ},7$. Nous avons trouvé comme constantes :

$$\begin{aligned} d_{\frac{25^{\circ}}{4}} &= 0,86073; \quad n_D^{26^{\circ},3} = 1,4917, \\ n_D^{25^{\circ}} &= 1,4924, \\ n_D^{24^{\circ}} &= 1,4930, \\ n_D^{22^{\circ},6} &= 1,4940. \end{aligned}$$

Les données de la littérature (⁴⁸) sur cette substance sont trop restreintes pour que nous puissions comparer notre échantillon à ceux examinés antérieurement.

Dans les tableaux suivants nous avons comparé le pourcentage moléculaire trouvé du constituant pur se déposant le long de la courbe de rosée examinée, à celui qu'on peut calculer d'après les tables

(⁴⁷) *Journ. of Chem. Soc*, t. **121**, p. 1341; 1922.

(⁴⁸) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tables*, 5^e éd., p. 978; 1923.

de tensions de vapeur π et la température de rosée observée sous la pression totale P.

$$m_{\text{Aq}} = 100 \frac{\pi_{\text{Aq}}}{P} = \text{pourcentage moléculaire de l'eau}$$

$$m_{\text{B}} = 100 \frac{\pi_{\text{B}}}{P} = \text{--- du benzène}$$

$$m_{\text{T}} = 100 \frac{\pi_{\text{T}}}{P} = \text{--- du toluène}$$

1° Etude de la courbe de rosée de l'eau ⁽⁴⁹⁾.

TABLEAU III

Méthode	H _{mm}	T°	m_{Aq} trouvé	m_{Aq} cal.	Ecart	Exp. No
---------	-----------------	----	---------------------------	-------------------------	-------	---------

Système eau-benzène.

1	754,7	72,45	34,36	34,39	0,03	1
1	756,5	77,20	41,42	41,86	0,44	2
2	760,0	77,20	40,11	41,67	1,56	3
1	760,0	85,00	57,25	57,05	0,20	4
2	760,0	85,00	58,04	57,05	1,01	5

Système eau-toluène ⁽⁵⁰⁾.

1	764,45	89,4	67,3	67,3	0,0	6
2	764,25	89,5	67,1	67,5	0,4	7
2	757,25	97,35	91,7	91,2	0,5	8
	757,1	98,27	93,68	93,95	0,33	9

⁽⁴⁹⁾ Les tensions de l'eau, nécessaires pour calculer m_{Aq} sont prises dans les Tables de *Landolt-Börnstein*, 5^e éd., p. 1316 ; 1923.

⁽⁵⁰⁾ Expériences antérieures avec un appareil analogue à celui décrit ici. J. BARBAUDY (*loc. cit.*) ⁽⁹⁾.

2° Etude de la courbe de rosée du benzène ⁽⁵¹⁾.TABLEAU IV
Système eau-benzène.

Méthode	H _{mm}	T ₀	m_B trouvé	m_B cal.	Ecart	Exp. N°
I	760	73,40	78,68	79,98	1,30	10
I	—	73,50	78,95	80,45	1,50	11
I	—	76,00	90,68	87,66	3,02	12

3° Etude de la courbe de rosée du toluène ⁽⁵²⁾.TABLEAU V
Système eau-toluène.

Méthode	H _{mm}	T ₀	m_T trouvé	m_T cal.	Ecart	Exp. N°
I	760	85,10	45,10	45,26	0,16	13
—	—	90,00	54,34	53,14	1,20	14
—	—	95,00	65,40	62,76	2,74	15
—	—	98,00	72,80	69,08	3,62	16

A ces résultats on joindra, pour la construction des diagrammes, les coordonnées des points d'eutexie :

	PE ₇₆₀	m_{Aq}
Eau-benzène	69,25	29,70
Eau-toluène	84,34	55,73

§ 7. **Discussion.** — D'après ces mesures, les écarts entre les m trouvés et les m calculés sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience pour la courbe de rosée de l'eau, dont la tension de vapeur est

⁽⁵¹⁾ Les tensions du benzène sont extraites de C. v. RECHENBERG. *Einfache und fraktionierte Destillation*, table 21, p. 170.

⁽⁵²⁾ Tensions déduites des mesures de Kahlbaum (*loc. cit.*) ⁽³⁸⁾ à l'aide d'une courbe construite à grande échelle.

bien étudiée. Ils sont déjà plus importants pour la courbe de rosée du benzène, sans doute à cause de la faible proportion d'eau renfermée dans les distillats (environ 3 % dans l'expérience 12). Les écarts dépassent un peu les erreurs expérimentales dans le cas du toluène probablement à cause des impuretés contenues dans notre préparation et de la connaissance insuffisante de sa courbe de tension de vapeur.

Malgré ces divergences, qui pourraient peut-être disparaître par une expérimentation plus soignée, et la détermination des tensions des constituants sur les échantillons même devant servir aux mesures, nous estimons que la formule :

$$m = 100 \cdot \frac{\pi}{P}$$

se vérifie à 1 % près pour les courbes de rosée des systèmes eau-benzène et eau-toluène.

Il en sera sans doute de même pour les carbures homologues xylènes, éthyl-benzène, etc... pour les carbures gras saturés inférieurs, leurs dérivés halogénés, etc... et en général pour les substances dont la miscibilité avec l'eau sera inférieure à 0,3 % au point d'eutexie.

Ces expériences confirment la théorie moderne de l'entraînement à la vapeur ou par un gaz inerte.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA SURFACE D'ÉBULLITION

En ajoutant du toluène à un mélange bouillant de benzène et d'eau, la température d'ébullition doit s'élever. Mais, à *priori*, ce nouveau point n'est pas fixe car la variance

$$V = n + 2 - \varphi = 3 + 2 - 3 = 2$$

est de degré 2, la [P]variance de degré 1. Donc — sauf peut être en des points singuliers — la nappe de rosée est constamment au-dessus de la nappe d'ébullition qu'elle ne coupe ni ne touche pas. Il en résulte de grandes difficultés pour mesurer cette constante chez les mélanges ternaires. Nous n'avons pu les résoudre qu'en disposant dans l'ébullioscope — comme le faisait F. A. H. Schreinemakers — un agitateur susceptible, en brassant le mélange, d'assurer l'équilibre des trois constituants à la fois dans les deux couches liquides et dans la vapeur.

§ 1. **Ebullioscopie des liquides hétérogènes.** — La figure (25) représente schématiquement l'appareil dont nous nous sommes servis :

L'*ébullioscope* proprement dit, « en Pyrex », d'une contenance de 250 centimètres cubes était placé au centre de deux enceintes calorifuges, l'une en clinquant B, l'autre en carton d'amiante C. La première était obturée par des plaques de mica E, la seconde par des tampons d'ouate D. Tout l'appareil est posé sur une plaque P en carton d'amiante épais, percé au centre d'une ouverture de 2 centimètres de diamètre. La pointe de la flamme du brûleur vient piquer le fond de l'ébullioscope, qui apparaît dans l'ouverture, en provoquant une surchauffe locale qui facilite l'ébullition. Les gaz chauds ne circulent pas dans les enceintes, ils sont évacués latéralement sous la plaque d'amiante P. Ces enceintes sont uniquement destinées à prévenir les courants d'air, à réaliser un système adiabatique ; par leur emploi je voulais que le *liquide bouillant, impose à l'ébullioscope sa température et soit à lui-même son propre thermostat.*

L'*agitateur* A est en laiton. J'ai finalement adopté le métal, par suite de la difficulté de se procurer des baguettes de verre rigoureu-

sement rectilignes et de section uniforme. En effet pour pouvoir faire tourner, sans danger, l'agitateur à grande vitesse, il faut éviter toute cause de vibration. La tige de l'agitateur doit entrer à frottement doux dans le manchon de la poulie qui l'entraîne et être parfaitement centrée. Ces conditions se réalisent plus facilement avec une tige de métal (diamètre 7 millimètres) qu'avec une baguette de verre.

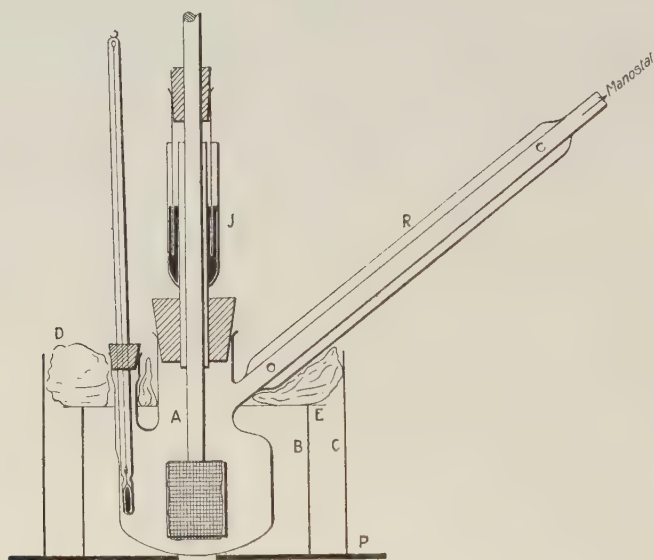
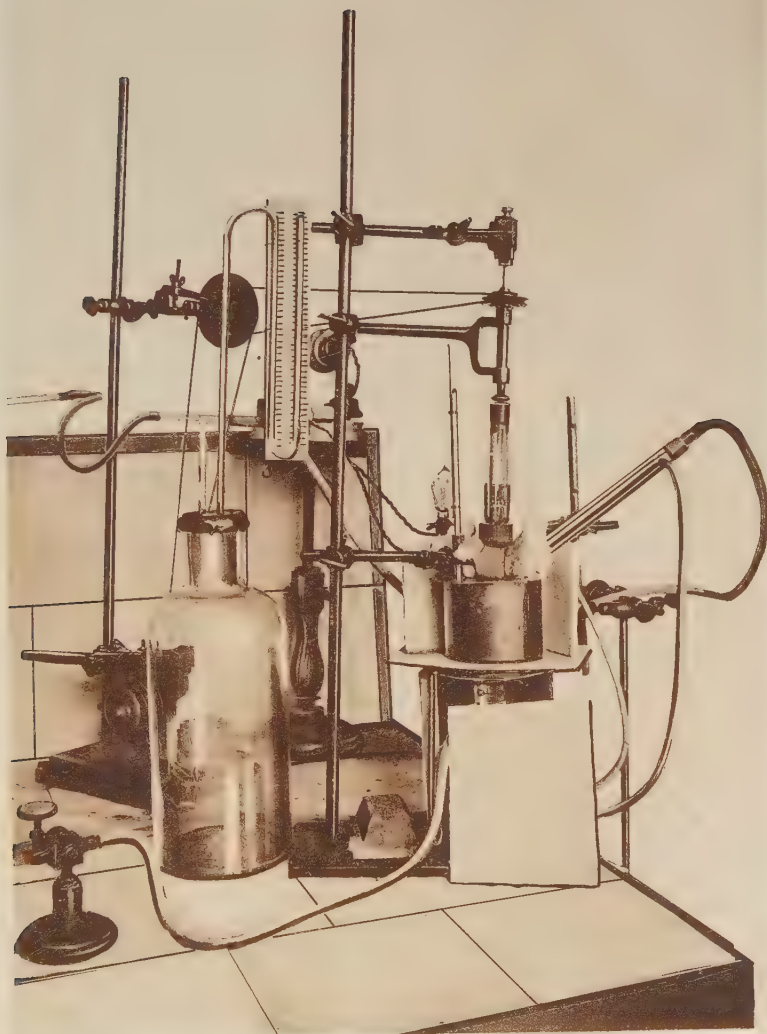


Fig. 25. — Ebullioscope à agitateur. Echelle 1/4 grandeur.

LÉGENDE DE LA FIGURE 25

- A, Agitateur.
- B, Cylindre en clinquant de 1/2 millimètre d'épaisseur.
- C, Cylindre en carton d'amiante, épaisseur = 2 millimètres.
- D, Tampons d'ouate.
- E, Plaques de mica.
- J, Joint au mercure.
- P, Plaque de carton d'amiante, épaisseur 4 millimètres.
- R, Réfrigérant.

La palette de l'agitateur en laiton (hauteur 4 centimètres $\times$ largeur 3 centimètres) est habillée avec une toile de cuivre à mailles fines fixée à la tige par quelques grains de soudure. L'emploi de la toile de cuivre a deux buts : 1^o Amortir le choc de l'agitateur au fond de l'ébullioscope pendant les montages et les démontages et éviter ainsi la rupture de l'appareil. 2^o Agir par capillarité comme une mèche,



IMP. CATALA FRÈRES, PARIS

FIG. 26. APPAREIL POUR L'ÉBULLIOSCOPIE DES MÉLANGES HÉTÉROGÈNES.

faciliter l'ascension de la couche inférieure dans la couche supérieure et d'une façon générale le contact des deux phases. Enfin la présence de métal devait uniformiser par conductibilité la température à l'intérieur de l'appareil, et tous ces angles vifs, ces petites pointes des fils, rendre plus aisée l'ébullition.

On remarquera la grande hauteur du joint à mercure, la fraction utile était de 4 centimètres. Elle permettait de ramener sans difficulté la pression intérieure à 760 millimètres, pour toutes les pressions atmosphériques comprises entre 760 ± 30 millimètres Hg.

J'utilisais un thermomètre raccourci gradué en $1/10$ de degré et comparé à mon Baudin. Il est possible d'apprécier le $1/2$ dixième, mais on ne peut aller au delà même en employant une lunette, les vibrations de l'appareil empêchant la mise au point de celle-ci.

Le manostat déjà décrit (p. 44) était relié au tube du réfrigérant. La figure (26) représente l'appareil en ordre de marche. Nous avons enlevé l'enceinte C en carton d'amiante pour montrer la disposition de l'appareil dans la deuxième enceinte. Au sommet de la tige de l'agitateur on aperçoit le compteur de tours.

§ 2. Influence de l'agitation sur le point d'ébullition. — Comme nous l'avons dit, il est impossible de déterminer le point

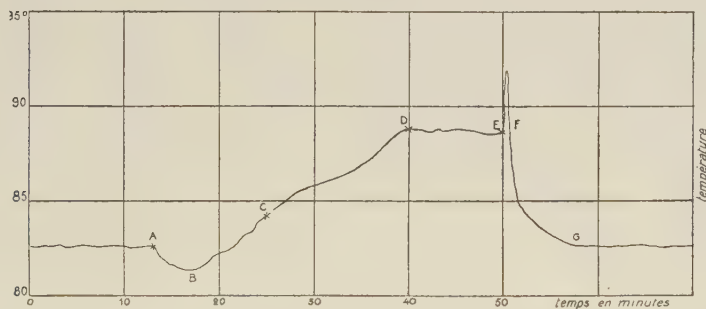


Fig. 27. — Influence de l'agitation sur le point d'ébullition.

d'ébullition d'un mélange ternaire divisé en deux phases liquides, si le système n'est pas émulsionné par une agitation convenable.

La figure (27) illustre ce fait d'une façon saisissante. Elle est relative à un mélange de benzène-toluène et d'eau bouillant aux environs de $82^{\circ},7$ sous 760 millimètres, lorsque l'agitateur tourne à 500 tours-minute, pour un réglage invariable du chauffage. On a observé :

- A, Arrêt du moteur.
- B, L'ébullition cesse et la température tombe à $81^{\circ},5$.
- C, L'ébullition reprend.
- D, La température se fixe à $88^{\circ},9$.
- E, Mise en route du moteur, 500 tours-minute. Dégagement explosif de vapeurs, qui s'échappent du réfrigérant, la température monte brusquement à 92° .
- F, Pour redescendre aussitôt.
- G, Et se fixer asymptotiquement aux alentours de $82^{\circ},7$.

Ainsi, sans agitation, la température d'équilibre du système est de 6° plus élevée que le point d'ébullition !!! Les difficultés viennent de ce que la couche supérieure est un mélange de carbures et non un constituant pur. Il faut que le benzène et le toluène de la vapeur émise par cette couche soient en équilibre non seulement avec elle, mais encore avec l'eau. Comme ce liquide n'est pas en contact direct avec la vapeur, ses échanges avec cette dernière sont pénibles à réaliser.

Au moment de la remise en route du moteur, la brusque élévation de température vient de la surchauffe provoquée par le repos. La vaporisation tumultueuse qui en résulte, abaisse rapidement la température, et la ramène à la valeur où l'on était parti.

Critère de la température d'ébullition. — A cause de l'agitation même et du bon isolement thermique de l'appareil, l'observation d'une température constante n'implique pas forcément l'identité de cette température avec le point d'ébullition vrai du mélange.

J'ai admis que, *si pour une allure réduite de l'agitation et un chauffage donné, j'observais une température constante avec une bonne vaporisation, le point d'ébullition vrai du mélange était la température vers laquelle tendait le système quand, toutes choses égales, on augmente au maximum la vitesse d'agitation.* Ainsi dans une expérience j'ai observé :

TABLEAU VI

P. E.	Agitateur t/m
$76^{\circ},1$	300
$75^{\circ},5$	600
$74^{\circ},9$	1.200
$74^{\circ},85$	1.500/1.600

J'ai pris 74°,85 pour point d'ébullition. Il est évident que l'isolement thermique de l'ébullioscope est indépendant de la vitesse de rotation de l'agitateur. Celui-ci abaisse la température en augmentant l'intensité de la vaporisation. Donc malgré la chute de température, l'ébullition non seulement ne cesse pas, mais elle est améliorée ; l'agitation annihile l'effet de la surchauffe.

L'objection qu'on pourra faire, est qu'en augmentant la vitesse de rotation les gouttes des liquides devenant microscopiques, leurs tensions sont supérieures à celles des macrogouttes. Nous n'avons négligé ce fait — dont l'importance ne nous a pas échappé — que, parce qu'en dehors de l'abaissement asymptotique de la température avec l'agitation nous ne voyons pas d'autre critérium pour repérer le vrai point d'ébullition du mélange.

Dans toutes nos mesures nous avons agité lentement jusqu'au voisinage du point d'ébullition et fait tourner l'agitateur à sa vitesse maximum de rotation 1.500-1.600 tours-minutes pendant les lectures.

§ 3. Points d'ébullition des mélanges eau-benzène-toluène.

— Dans nos expériences nous employons environ 100 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes de carbures. Il ne faut pas utiliser trop de liquide, car sous l'influence de l'agitation le mélange centrifugé grimpe le long de la paroi, l'ébullition risque d'en projeter une partie dans le réfrigérant où il se refroidit. Dans le tableau VII, m_B est le pourcentage moléculaire du benzène dans la couche de carbures.

TABLEAU VII

H _{mm}	m_B	P. E.	H _{mm}	m_B	P. E.
739,65	100	68°,6 ₆	760,0	60,32	74°,9
742,47	—	68,7 ₂	—	53,21	75,9
744,46	—	68,8	—	40,20	77,8
760,0	—	69,2	—	28,57	79,7
—	90,09	70,7	—	20,04	81,0
—	80,58	72,0	—	10,41	82,6
—	71,13	73,3	—	0	84,35

La courbe de la figure (28) reproduit nos résultats sous 760 milli-

mètres; elle est un peu en dessous de la droite qui joint les points d'eutexie eau-benzène, eau-toluène.

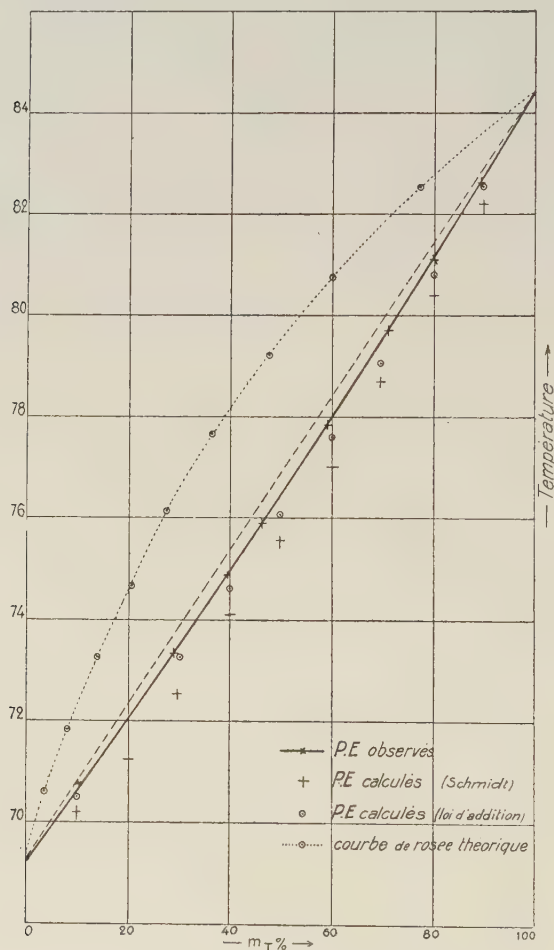


Fig. 28. — Système eau-benzène-toluène. Ligne d'ébullition.

§ 4. **Etude théorique de la surface d'ébullition.** — Dans un mélange de deux substances insolubles, les constituants se vaporisent de manière que la somme de leurs tensions soit égale à la tension totale supportée par le mélange. Si l'une des phases liquides est un

mélange de deux substances, miscibles en toutes proportions, mais insolubles dans le troisième constituant qui forme à lui seul la deuxième couche liquide, il est probable que la tension totale P sera encore la somme des tensions des deux phases liquides supposées isolées au point d'ébullition t du complexe :

$$P = \pi_C + \pi_A \quad (22)$$

π_C = Tension de la couche de carbures

π_A = ————— d'eau.

Schmidt (*loc. cit.*) ⁽³⁶⁾ ayant déterminé de 20^0 en 20^0 , de 20^0 à 120^0 les tensions du système benzène-toluène, j'ai utilisé ces mesures pour calculer les courbes de tensions à l'aide de la formule empirique :

$$\pi_C = a + b(t - 60) + c(t - 60)^2 + d(t - 60)^3 \quad (23)$$

dont j'ai déterminé les coefficients pour chaque mélange à l'aide des observations faites à 60^0 , 80^0 , 100^0 et 120^0 . Le tableau VIII donne les coefficients utilisés pour calculer à l'aide de la formule 23, les tensions des mélanges de benzène et de toluène de pourcentage moléculaire m_B :

TABLEAU VIII

m_B	a	b	c	d
0	148	4,675	0,14	$1,87 \cdot 10^{-4}$
10	172	5,883	0,13	5,42
20	203	6,608	0,1388	6,66
30	229	7,458	0,1463	7,91
40	254	8,200	0,1612	8,14
50	278	9,000	0,1762 ₃	8,12 ₅
60	304	9,333	0,1850 ₂	7,91 ₄
70	329	11,408	0,1600	13,54
80	354	12,025	0,1800	13,12 ₃
90	374	12,125	0,2225	10,62 ₅
100	394	13,716 ₆	0,1825	17,08 ₃

J'en ai déduit les points d'ébullition des eutectiques ternaires en appliquant la formule (22). Les résultats de notre calcul sont reproduits dans le tableau IX et portés dans la figure (28), points (+).

TABLEAU IX

*Points d'ébullition sous 760 mm. des eutectiques
eau-benzène-toluène, déduits des mesures de Schmidt.*

m_B	P. E. ₇₆₀	m_B	P. E. ₇₆₀
0	83°,92	60	74°,05
10	82°,18	70	72°,52
20	80°,32	80	71°,23
30	78°,64	90	70°,28
40	77°,07	100	69°,10
50	75°,54		

L'allure des deux courbes est la même, mais la courbe théorique est bien au-dessous de la courbe observée. L'écart atteint 0°,8-0°,9 aux environs de $m_B = 50$. Mais il est vraisemblable que cela vient pour une bonne partie de la différence de volatilité des échantillons de toluène dont Schmidt et moi nous sommes servis, puisque déjà avec l'eau et le toluène pur l'écart atteint 0°,4.

Schulze (*loc. cit.*) ⁽³⁷⁾ a montré que les tensions des mélanges benzène-toluène déterminées par Schmidt étaient presque des fonctions additives des tensions des constituants purs, l'écart diminuant en raison inverse de la pression.

Si l'on calcule π_C par la relation :

$$\pi_C = \frac{m_B \pi_B + (100 - m_B) \pi_T}{100} \quad (24)$$

et qu'on porte les nombres obtenus dans la formule (22) on détermine une nouvelle courbe d'eutexie qui est un peu au-dessus de celle de Schmidt. Cela n'a rien d'étrange puisque la volatilité des mélanges de benzène et de toluène est un peu plus forte que ne le veut la loi additive. L'écart maximum ne dépasse pas 0°,25.

J'ai pensé que nous étions en droit d'appliquer la formule (24) à un échantillon de toluène dont la volatilité se rapprochait de celle du mien. Nous aurions sans doute une vérification meilleure qu'avec les courbes déduites des observations de Schmidt. J'ai utilisé les mesures de tensions d'Young pour le benzène et celles de Kahlbaum pour le toluène ⁽³³⁾. Nos résultats sont reproduits dans le tableau X et portés sur la figure (28), points (⊙).

⁽³³⁾ LANDOLT-BÖRNTEIN, *Tables*, 5^e éd., p. 1370 ; 1923.

TABLEAU X

*Poids d'ébullition sous 760 mm. des eutectiques
eau-benzène-toluène, calculés d'après (24) et (22).*

m_B	P. E. ₇₆₀	m_B	P. E. ₇₆₀
0	84°,35	60	74°,60
10	82°,53	70	73°,20
20	80°,78	80	71°,80
30	79°,10	90	70°,5
40	77°,60	100	69°,2
50	76°,10		

La courbe théorique est un peu au-dessous de la courbe observée ; l'écart atteint 0°,3 au centre et s'annule aux extrémités. Peut-être provient-il d'une surchauffe, peut-être aussi les mélanges de benzène et de toluène sont-ils moins volatils dans une atmosphère de vapeur d'eau que dans le vide.

§ 5. Représentation graphique de l'isobare de 760 millimètres. — Nous construirons la surface d'ébullition en utilisant le diagramme triangulaire de Gibbs. Aux trois sommets d'un triangle équilatéral nous figurerons, comme d'habitude, les trois constituants purs, le

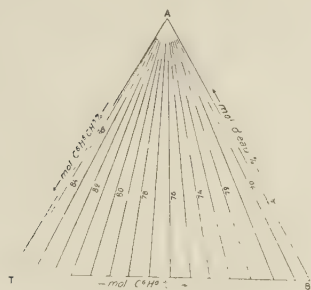


Fig. 29. — Système eau-benzène-toluène. Surface d'ébullition.

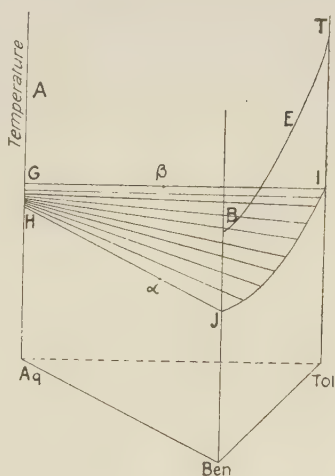


Fig. 30. — Système eau-benzène-toluène. Vue perspective de la surface d'ébullition.

benzène B, l'eau A et le toluène T ; l'axe des températures est perpendiculaire au plan du tableau. Il suffira de relever de degré en degré sur la courbe de la figure (28), les concentrations des mélanges de benzène et de toluène qui bouillent en présence d'eau à 70° , 71° , 72° , etc... 84° ; puis de porter ces points sur le côté BT de la figure 29 (courbe IJ, figure 30). Comme le point d'ébullition reste invariable quel que soit le rapport des masses des deux phases liquides en présence, on construira la nappe d'ébullition en joignant les points du côté BT au sommet A.

La figure (30) représente une vue perspective de la surface : c'est un hélicoïde dont les génératrices sont parallèles au plan de base et s'appuient sur la droite GH et la courbe IJ. Chacune d'elles joint les points figuratifs des deux phases liquides en équilibre. Sur la surface d'ébullition il n'y a pas de ligne singulière (ligne d'eutexie), tous les points d'une même génératrice ont la même propriété, savoir d'émettre une vapeur de même composition. La ligne d'eutexie ne figure que sur la surface de rosée. Celle-ci ne touche la surface d'ébullition qu'aux points eutectiques binaires des mélanges eau-benzène et eau-toluène α et β .

A la nappe des complexes hétérogènes de la surface d'ébullition, il faut encore joindre la portion HA de l'axe de l'eau et l'aire mixtiligne IJTEB qui correspondent à l'ébullition d'une seule phase liquide. Ces considérations seront mieux comprises à la lecture du chapitre III.

En deuxième approximation, on tiendra compte de la très faible miscibilité (3 ‰) du benzène et du toluène avec l'eau. On aura alors deux nouvelles nappes d'ébullition. La première s'appuie sur une ligne de trouble IJ très voisine du plan BIJT et sur la ligne d'ébullition des mélanges benzène-toluène BET. Elle renferme les points figuratifs d'ébullition des mélanges homogènes de benzène et de toluène saturés d'eau. La deuxième s'appuie sur une ligne de trouble GH très voisine de l'axe et sur le sommet A ; elle renferme les points figuratifs de l'eau saturée de carbures à différentes températures. Mais sous la pression atmosphérique ces deux nappes supplémentaires sont inobservables.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA SURFACE DE ROSÉE ET DE LA DISTILLATION DES MÉLANGES EAU-BENZÈNE-TOLUÈNE

§ 1. **Calcul de la ligne d'eutexie.** — Au § 4 du CHAPITRE II, nous avons montré que la pression totale P de la vapeur en équilibre avec les phases eau-carbures d'hydrogène était sensiblement égale à la somme des tensions de vapeurs de chacun des liquides au point d'ébullition du complexe.

$$P = \pi_C + \pi_A \quad (22)$$

Nous avons vu aussi que la tension de vapeur des solutions de benzène et de toluène obéit assez bien à la règle des mélanges :

$$\pi_C = \frac{M_B \pi_B + (100 - M_B) \pi_T}{100} \quad (24)$$

D'après S. Young⁽⁵⁴⁾ la composition y de la vapeur émise par un mélange de benzène et de toluène est liée à la composition x du liquide par la relation :

$$y = \frac{\pi_B}{\pi_T} x \quad (25)$$

où x et y sont les rapports des pourcentages moléculaires $M_B : M_T$, $m_B : m_T$ du benzène et du toluène respectivement dans le liquide et dans la vapeur :

$$x = \frac{M_B}{M_T} \quad ; \quad y = \frac{m_B}{m_T} \quad (26)$$

Etant donné la validité des relations (22) et (24) pour le système ternaire et la simplicité relative du phénomène de la distillation chez les mélanges de benzène et de toluène, nous pourrions appliquer la théorie exposée au § 2 de l'INTRODUCTION pour calculer les compositions de vapeur du système ternaire. Nous généraliserons d'abord la formule de Brown (2) en écrivant que les pourcentages moléculaires en eau et

(54) *Distillation Princ. a. Process.*, p. 124.

en *carbures totaux* dans la vapeur sont respectivement proportionnels aux tensions des deux couches :

$$\frac{m_{Aq}}{\pi_{Aq}} = \frac{m_C}{\pi_C} = \frac{100}{P} \quad (27)$$

Cette relation donne le pourcentage d'eau dans la vapeur. Nous admettrons de plus, qu'à température constante, un mélange de benzène et de toluène se vaporise en présence d'eau comme s'il était dans le vide ; c'est-à-dire que le rapport des tensions partielles des constituants atteint la valeur définie par l'équation (25). Cela revient à supposer que la vapeur d'eau agit comme diluant de la vapeur des carbures sans modifier les tensions ; hypothèse d'autant plus plausible qu'elle s'applique au benzène et au toluène pris isolément. D'où les pourcentages de chaque carbure m_B , m_T dans la vapeur ternaire :

$$\frac{m_B}{M_B \pi_B} = \frac{m_T}{M_T \pi_T} = \frac{m_C}{M_B \pi_B + M_T \pi_T} \quad (28)$$

En tenant compte de la relation (24) et en combinant les équations (27) et (28), on arrive à la formule générale de la ligne d'eutexie :

$$\frac{m_{Aq}}{100 \pi_{Aq}} = \frac{m_B}{M_B \pi_B} = \frac{m_T}{M_T \pi_T} = \frac{1}{P} \quad (29)$$

Dans cette formule on n'oubliera pas que M_B , M_T sont les pourcentages des constituants dans la couche des carbures. Pour calculer l'isobare de 760 millimètres de Hg, il suffit de remplacer, dans les équations (29), P par la pression 760 millimètres. Le tableau suivant donne les coordonnées de la ligne d'eutexie ainsi déterminée.

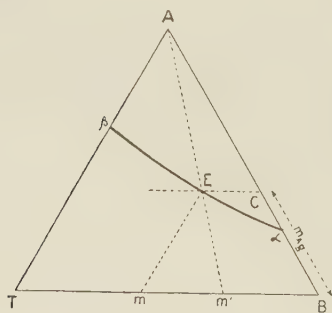


Fig. 31.

Au lieu de m_{Ag} , lire m_{Aq} .

Dans ce tableau m'_B est le pourcentage moléculaire de benzène dans la vapeur émise à la même température par un mélange de benzène et de toluène de composition M_B . Au contraire m_{Aq} est le nombre de molécules d'eau renfermé dans 100 molécules de vapeur ternaire. Dans la figure (28), p. 58, la ligne en pointillé est la courbe de rosée $m'_B = f(T_e)$ construite à l'aide des données du tableau XI.

Nous pourrions nous servir de ces résultats pour calculer la ligne

TABLEAU XI

*Composition de la vapeur ternaire en équilibre avec deux phases liquides.**Pression : 760 mm.*

Liquide M + eau		M _B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
		T _e	84 ^o ,35	82 ^o ,47	80 ^o ,72	79 ^o ,1	77 ^o ,6	76 ^o ,1	74 ^o ,6	73 ^o ,2	71 ^o ,8	70 ^o ,5	69 ^o ,2
		π _e	337,2	367	394,3	417,3	438	457,1	475,5	491,8	507,35	521,1	534,2
		π _{Aq}	422,8	393,1	365,7	342,7	322	302,9	284,5	268,2	252,65	238,9	225,8
Eutectique		m _{Aq}	55,6	51,7	48,2	45,1	42,4	39,8	37,4	35,3	33,3	31,5	29,7
		m' _B	0	22,3	39,2	52,6	63,5	72,5	79,8	86,1	91,6	96,7	100
		$\frac{\pi_B}{\pi_T}$	2,58	2,58	2,58	2,57	2,62	2,61	2,65	2,64	2,68	2,69	2,70

d'eutxie à représenter dans le diagramme triangulaire; ou mieux nous les utiliserons avec la construction géométrique suivante :

Considérons (*fig. 31*) un mélange de benzène et de toluène renfermant M_B molécules de benzène pour 100 molécules de mélange. Vaporisée dans le vide, à la température du point d'eutxie avec l'eau sous 760 millimètres, la couche des carbures donne une vapeur m' renfermant m'_B molécules de benzène pour 100 molécules. La vapeur d'eutxie renferme m_{Aq} molécules d'eau, son point figuratif E, dans le plan du triangle des concentrations ABT, est à l'intersection de la parallèle CE à la base BT d'ordonnée m_{Aq} , avec la droite $m'A$ qui joint le point figuratif m' de la vapeur des carbures au sommet eau A. En effet entre les concentrations m'_B et m_B du benzène de la phase des carbures vaporisée dans le vide et dans la vapeur d'eau, on a les relations :

$$\frac{m_B}{m'_B} = \frac{m_C}{100} = \frac{100 - m_{Aq}}{100} \quad (30)$$

qui se traduisent géométriquement sur la figure 31 par les relations :

$$\frac{m_B}{m'_B} = \frac{Tm}{Tm'} = \frac{AE}{Am'} = \frac{AC}{AB} = \frac{m_C}{100} \quad (31)$$

Telle est la méthode que nous avons employée pour construire la ligne d'eutxie $\alpha\beta$ du diagramme de la figure (32), p. 69.

§ 2. **Calcul des isothermes de rosée.** — Jusqu'ici nous n'avons envisagé que les compositions des vapeurs saturées par rapport à deux phases liquides. Il nous faut maintenant considérer celles des vapeurs saturées soit par rapport à l'eau, soit par rapport aux mélanges liquides de benzène et de toluène. La détermination des isothermes de chacune de ces nappes de la surface de rosée se fera en généralisant la théorie exposée au § 4 de l'INTRODUCTION, ou plus exactement en appliquant à ces vapeurs saturées par rapport à un seul liquide les formules (22) et (29) convenablement modifiées.

Sur la nappe de rosée de l'eau $A\alpha\beta$ nous admettrons que la pression partielle de ce constituant dans la vapeur ternaire est égale à la tension de vapeur de l'eau liquide à la même température. Les isothermes de cette nappe de rosée seront donc définies par le système :

$$\begin{cases} m_{Aq} = 100 \frac{\pi_{Aq}}{P} \\ \pi_{Aq} + P_C = P \end{cases} \quad (32)$$

où P_C est la pression partielle des carbures dans la vapeur ; pression imposée par la pression totale P et la tension de vapeur saturante

de l'eau π_{Aq} . Les isothermes de rosée de l'eau ne dépendent ni de la tension du benzène, ni de celle du toluène, mais seulement de la tension de l'eau pure ; ce sont des droites parallèles à la base benzène-toluène du triangle des concentrations. On peut même dire que la nappe de rosée de l'eau n'est autre chose que la surface balayée dans l'espace par sa courbe de tension de vapeur.

Sur la nappe de rosée des carbures $B\alpha\beta T$ nous admettrons que la pression partielle des carbures dans la vapeur ternaire est égale à la tension de vapeur saturante du mélange liquide à la même température. Les isothermes de rosée des mélanges de benzène et de toluène sont définies par le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m_B}{M_B \pi_B} = \frac{m_T}{M_T \pi_T} = \frac{1}{P} \\ \pi_C = \frac{M_B \pi_B + M_T \pi_T}{100} \\ \pi_C + P_{Aq} = P \end{array} \right. \quad (33)$$

P_{Aq} est la pression partielle de l'eau dans la vapeur, pression imposée par la pression totale P et la tension de vapeur saturante des carbures π_C . A l'aide des équations (33) on construira les isothermes de rosée pour la pression 760 millimètres en y portant les tensions π_B et π_T prises dans les tables et en faisant $P = 760$ millimètres.

Comme celles de la nappe de rosée de l'eau, les isothermes de la nappe de rosée des carbures sont aussi des droites qui s'appuient sur les courbes de rosée des carbures dans les trois systèmes binaires ainsi que sur la courbe d'eutexie. Pour le démontrer considérons une isotherme en particulier ; les coordonnées d'un point de la trace de l'isotherme sur le plan des concentrations sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_B = M_B \frac{\pi_B}{P} \\ m_T = M_T \frac{\pi_T}{P} \end{array} \right. \quad (34)$$

M_B et M_T sont les pourcentages moléculaires du benzène et du toluène dans la rosée qui prend naissance par condensation partielle de la vapeur ternaire. Comme cette phase liquide ne contient pratiquement pas d'eau on peut écrire :

$$M_B + M_T = 100 \quad (35)$$

Dans le système (34), π_B , π_T et P sont des constantes. En éliminant

les paramètres M_B et M_T entre (34) et (35) nous aurons la projection de la ligne de rosée sur le plan des concentrations. Il vient :

$$\frac{m_B}{\pi_B} + \frac{m_T}{\pi_T} = \frac{100}{P} \quad (36)$$

C'est l'équation d'une droite de coordonnées courantes m_B et m_T . A 100° , l'isotherme de rosée des carbures s'appuie sur la courbe de rosée du système benzène-toluène et la branche toluène de la courbe de rosée du système eau-toluène. Si dans (36) on fait $m_B = 0$, on retrouve le point figuratif de la courbe de rosée du système eau-toluène ; si au contraire on y fait $\frac{m_B}{\pi_B} = \frac{M_B}{P}$ (où M_B est la composition du mélange de benzène et de toluène qui bout à 100° sous la pression P) on retrouve le point figuratif de la courbe de rosée benzène-toluène pour la température de 100° .

Cette forme particulière des isothermes de rosée est une conséquence directe de la théorie que nous en avons faite ; ce n'est pas une loi naturelle, mais les isothermes calculées doivent peu différer des isothermes réelles. L'équation (36) tient compte de la formule (24) qui suppose la validité de la règle des mélanges pour le calcul des tensions des solutions de benzène et de toluène et par conséquent de leurs points d'ébullition. Nous pensons que la nappe de rosée calculée se rapprochera davantage de la nappe de rosée expérimentale, si, admettant toujours leur forme rectiligne, nous les appuyons sur la courbe de rosée du système benzène-toluène, calculée d'après les points d'ébullition observés par S. Young (*loc. cit.*)⁽⁵³⁾ pour la température de rosée, et d'après la formule (25) pour les compositions de vapeur. D'après cela pour la construction du diagramme de la figure (32), nous n'avons pas utilisé la formule (36) et nous nous sommes bornés à appuyer les isothermes sur la ligne d'eutexie et sur les courbes de rosée binaires limitant la nappe de rosée des carbures.

§ 3. **Isobare de distillation sous 760 millimètres.** — Le diagramme de la figure (32) représente la surface de rosée. La ligne $\alpha\beta$ est la ligne d'eutexie tout le long de laquelle la vapeur est saturée par rapport à deux phases liquides. Elle sépare le plan en deux régions. Les vapeurs dont la composition est représenté par un point situé dans le triangle $A\alpha\beta$ sont saturées seulement par rapport à l'eau ; celles dont les points figuratifs sont situés dans le quadrilatère $B\alpha\beta T$ sont saturées par rapport à des mélanges de benzène et de toluène de compo-

sitions variables. Les isothermes de rosée sont tracées en traits pleins de cinq en cinq degrés ; le faisceau des lignes pointillées convergeant

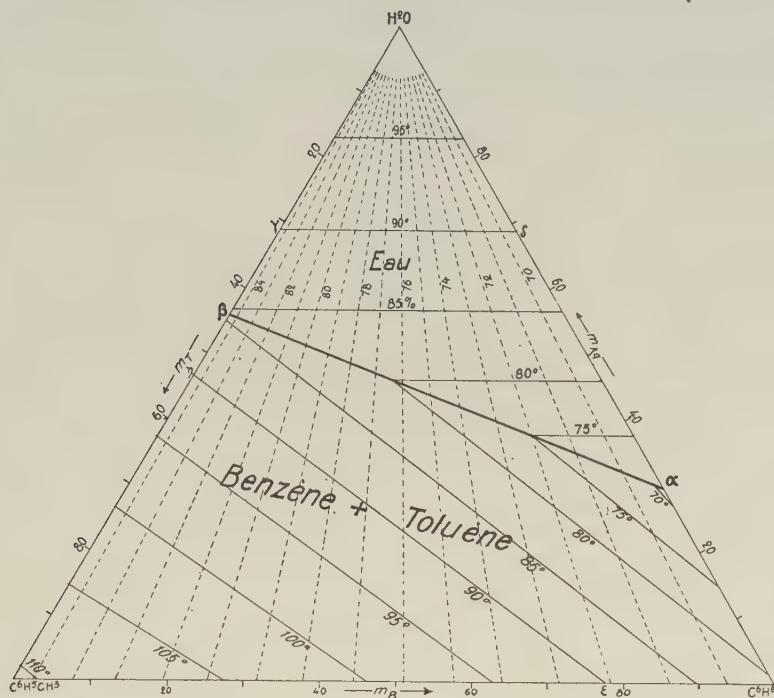


Fig. 32. — Système eau-benzène-toluène. Diagramme de rosée.

vers le sommet eau est celui des lignes d'ébullition des complexes hétérogènes.

§ 4. **Déplacement de l'équilibre avec la température.** — Aux températures inférieures à $69^{\circ},25$, le système est tout entier à l'état liquide formé d'eau pure (point A) d'un mélange de benzène et de toluène (un point de la droite BT), ou d'un complexe de ces deux phases liquides (un point de l'aire tout entière du triangle). Le champ vapeur apparaît à $69^{\circ},25$, point d'eutexie α du système binaire eau-benzène, se réduisant alors à ce point. Sur les figures (33), (34) et (35) les courbes de rosée sont tracées de rouge.

Isotherme de 75° . — Au-dessus de cette température, par exemple à 75° (fig. 33), l'aire du champ vapeur augmente, elle est comprise dans le triangle $\epsilon\gamma\delta$. La région $A\gamma\delta$ appartient aux complexes hétéro-

gènes formés d'eau liquide et d'une vapeur saturante représentée par un point de la droite $\gamma\delta$. La région $BC\gamma\epsilon$ appartient aux complexes formés d'un mélange liquide de benzène et de toluène de composition telle que M en équilibre, ou conjugué, avec la vapeur saturante m . Le champ $A\gamma C$ appartient aux équilibres tels que E formés de la vapeur γ en équilibre avec le complexe liquide L, le rapport du nombre des

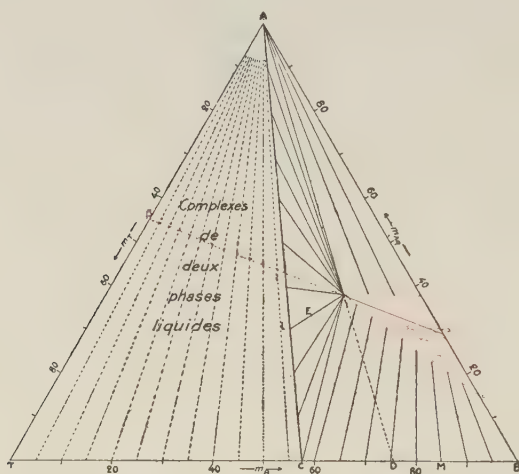


Fig. 33. — Système eau-benzène-toluène. Isotherme de 75° .

molécules de vapeur à celui des molécules du complexe étant donné par les relations (V. INTROD., § 20, p. 33).

$$\frac{\text{Vapeur}}{E\gamma} = \frac{\text{Complexe liquide L}}{L\gamma} = \frac{100 \text{ mol.-gr.}}{EL}.$$

Le complexe L est formé d'eau pure A et d'un mélange de benzène et de toluène de composition C. Le rapport moléculaire des deux couches liquides est fourni par les relations géométriques :

$$\frac{\text{Eau}}{LC} = \frac{\text{Couche des carbures}}{AL} = \frac{\text{Complexe L}}{AC}.$$

Le champ ATC est formé uniquement de complexes de deux liquides, composés d'eau pure et de l'un des mélanges de benzène et de toluène de composition comprise entre T et C. Le rapport des nombres de molécules des deux phases liquides dans le complexe peut prendre toutes les valeurs entre 0 et $+\infty$.

La ligne $\gamma\delta$ peut être considérée comme la courbe de solubilité de

l'eau dans la vapeur de benzène et de toluène. Sous 760 millimètres on peut faire bouillir de l'eau à 75° , si la vaporisation a lieu dans une enceinte renfermant une *très* petite quantité d'un mélange de benzène et de toluène de composition comprise entre D et B. Ces mélanges sont congruents avec l'eau pour former les vapeurs $\gamma\delta$. Placés dans le vide en présence d'une *très grande* quantité d'eau, ils sont entièrement vaporisés à 75° sous 760 millimètres. Si au contraire la quantité d'eau est *très faible* (point figuratif du complexe à l'intérieur de $CB\gamma\epsilon$), vis-à-vis de celles des carbures la phase eau est totalement vaporisée, on obtient une vapeur m en équilibre avec un mélange liquide de benzène et de toluène de composition M comprise entre C et B. La ligne $\gamma\epsilon$ peut être considérée comme la courbe de solubilité des mélanges BC dans la vapeur d'eau.

Vue perspective. — γ est une sorte de point d'eutexie où la vapeur est en équilibre avec deux phases liquides. La projection de la ligne d'eutexie coupe en R la ligne d'ébullition A'C, mais ces deux courbes ne se coupent pas dans l'espace. Le triangle de conjugaison A'C γ est constamment au-dessous de la ligne d'eutexie $\alpha\beta$ et des nappes de rosée, comme on s'en rendra compte sur la vue perspective (fig. 34) de l'isobare de distillation sur laquelle on aperçoit en rouge la surface de rosée. La projection de la ligne d'eutexie sur la surface d'ébullition trace une courbe (en pointillée) de complexes liquides, qu'on peut appeler la *courbe des mélanges réduits*, en généralisant la notion de mélange réduit, défini au § 16 de l'INTRODUCTION (p. 25). Comme nous le verrons plus loin, lorsqu'on distille un mélange réduit, le point figuratif du complexe liquide reste constamment sur la courbe des mélanges réduits. La distillation du système se comporte absolument comme celle des liquides binaires homogènes.

Isotherme de 90° . — Quand la température augmente, le champ des complexes liquides ATC diminue, celui de la vapeur augmente. A $84^{\circ},37$, la droite AC est venue s'appliquer sur AT, le point d'e-

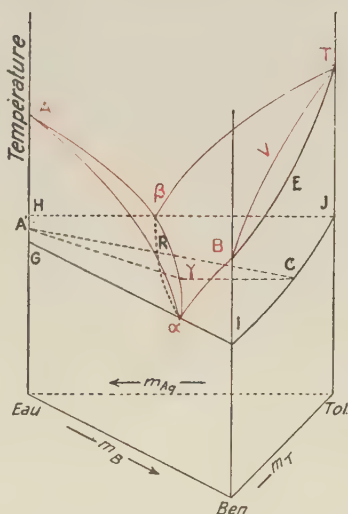


Fig. 34. — Système eau-benzène-toluène. Vue perspective.

texie γ coïncide avec β . Au-dessus de cette température, les champs ATC et AC γ ont disparu. A 90° (*fig. 35*), le champ vapeur très étendu est limité par les côtés du triangle et les courbes de rosée $\gamma\delta$ de l'eau pure et $\eta\epsilon$ des mélanges TM de benzène et de toluène. Au-dessus de 100° , la courbe de rosée de l'eau $\gamma\delta$ disparaît, celle des mélanges de carbures $\eta\epsilon$ se rapproche du sommet T, qu'elle atteint pour une température de $110^{\circ},7$. Au-dessus du point d'ébullition du toluène

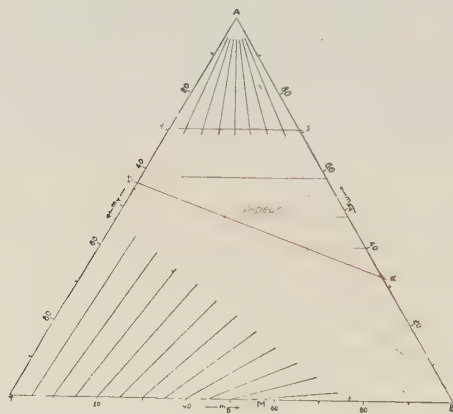


Fig. 35. — Système eau-benzène-toluène. Isotherme de 90° .

pur, tous les points du triangle représentent des vapeurs non saturées.

§ 5. **Courbes de distillation des mélanges ternaires.** — Nous nous proposons d'étudier comment varient les compositions du résidu et du distillat pendant la vaporisation d'un mélange d'eau, de benzène et de toluène. Nous supposons qu'il n'y a pas rectification, mais que le résidu liquide et la vapeur sont toujours en équilibre à un instant quelconque de l'opération. Pour cela, comme nous l'avons vu au chapitre II, il est indispensable d'émulsionner le complexe de liquide par une agitation convenable.

Construction. — Soit alors L_0 le point figuratif d'un complexe de liquides bouillant à 70° (*fig. 36*) ; A est le point figuratif de l'eau ; $\alpha\beta$ la ligne d'eutexie sur la surface de rosée ; $70, 71, 72, \dots$, les lignes d'ébullition de $70, 71$ et 72° . Quand sous l'influence de la distillation, la température s'élève à 71° , le point figuratif du résidu liquide L_1 doit se trouver sur l'isotherme d'ébullition de 71° . En outre, d'après

la règle du § 20 de l'INTRODUCTION, page 34, les points figuratifs du liquide initial L_0 , de la vapeur qu'il émet V_0 et du résidu L_1 sont en ligne droite. Donc, le point figuratif du résidu L_1 s'obtient en prenant l'intersection de l'isotherme de 71° avec la droite L_0V_0 . Appliquons la même construction au résidu à 72° ; son point figuratif L_2 s'obtient en prenant l'intersection de la droite L_1V_1 avec l'isotherme de 72° . Ce procédé permet de construire de proche en proche les lignes d'ébullition du résidu. Ces lignes sont constamment tangentes aux droites L_nV_n ; elles jouent pour un système ternaire le rôle de la courbe d'ébullition d'un système binaire (Cf. INTRODUCTION, § 21).

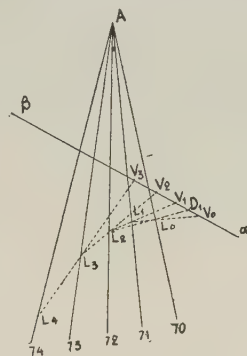


Fig. 36.

Diagramme. — La figure (37) représente le faisceau des lignes de distillation des mélanges d'eau, de benzène et de toluène. Toutes les lignes partent du point α ; pour tous les mélanges situés dans le champ $A\alpha\beta$ le point d'ébullition final est celui de l'eau pure, les lignes convergent vers le sommet A. Les mélanges situés dans le champ $BT\beta\alpha$ ont pour point d'ébullition final celui du toluène. Leurs lignes de résidu vont couper l'axe BT puis se diriger toutes vers le sommet T. Mais elles ne coupent qu'en apparence le côté BT. A cause de la très faible solubilité de la phase carbure elles doivent s'incurver brusquement au voisinage du côté BT et tendre asymptotiquement vers le sommet toluène. Sur la ligne d'eutexie, les mélanges ternaires se comportent comme des mélanges binaires, et décrivent cette courbe limite de α vers β (Cf. INTRODUCTION, § 16). $\alpha\beta$ est la *ligne infranchissable* du système qu'elle divise en deux *champs de distillation* : celui de l'eau $\alpha\beta A$ et celui du toluène $B\alpha\beta T$. L'existence de ces deux champs est l'une des caractéristiques de ce type de système.

Tant que le résidu reste hétérogène, le point figuratif de la vapeur et celui du distillat restent sur $\alpha\beta$. Cela est évident pour la vapeur, démontrons-le pour le distillat (*fig. 36*). Le point figuratif du distillat émis à 70° se confond avec celui de la vapeur V_0 . A 71° , le résidu émet une vapeur V_1 , le distillat D_1 est évidemment sur la droite qui joint les points figuratifs V_0 et V_1 des deux vapeurs élémentaires, puisque, d'après la relation (10) (p. 29, cf. aussi p. 35), il est placé au centre de gravité des masses ponctuelles $V_0(dm_0)$, $V_1(dm_1)$. D'autre part, on peut considérer que le système tout entier, de composition globale L_0 , est divisé en un résidu L_2 et un distillat D_1 ; le point figu-

ratif du distillat est donc sur la droite L_2L_0 , à son intersection D_1 avec V_1V_0 . Comme dans notre cas particulier, la ligne d'eutexie est sensiblement une droite, il suffit de prendre l'intersection de $\alpha\beta$ avec $L_{n+1}L_0$ pour avoir la composition du distillat D_n . Dans le cas

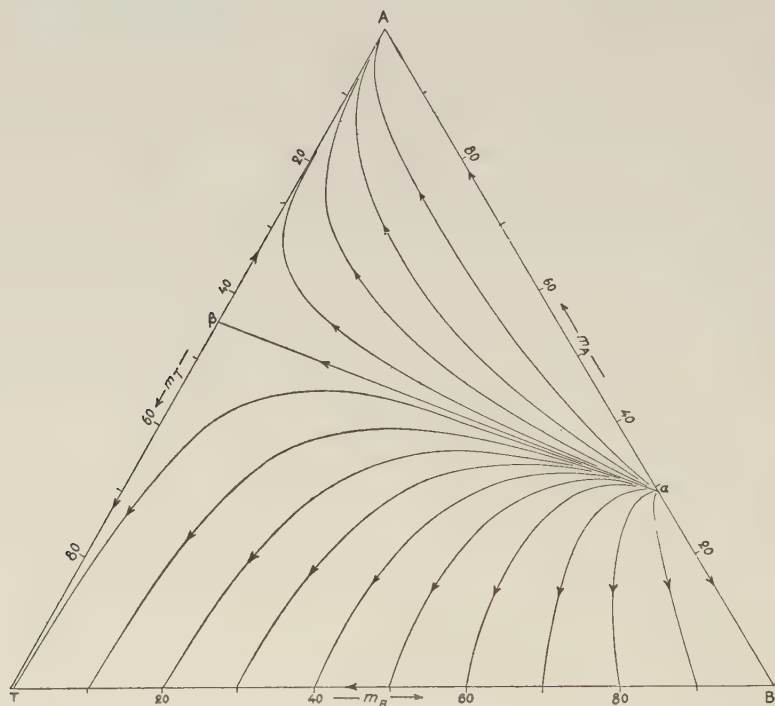


Fig. 37. — Système eau-benzène-toluène. Courbes de distillation.

général d'une ligne courbe d'eutexie, le point figuratif du distillat ne peut décrire $\alpha\beta$ et s'en écarte dans le sens de la concavité de la courbe ⁽⁵⁵⁾.

Quand l'une des couches liquides a disparu du résidu, le point figuratif du distillat quitte la courbe d'eutexie $\alpha\beta$. En pratique, la distillation s'arrête pour reprendre au point d'ébullition de l'eau ou du

⁽⁵⁵⁾ En effet, même en prenant des intervalles infiniment petits, les droites $D_{n-1}V_n$, au début tangentes $\alpha\beta$ ne peuvent continuer à l'être, parce que la distance $D_{n-1}V_n$ ne peut rester infiniment petite.

mélange résiduel de benzène et de toluène suivant que le point figuratif du complexe initial se trouve dans le champ $A\alpha\beta$ ou $B\alpha\beta T$.

Courbes de distillat. — Dans tous les cas, le point figuratif du distillat D_n s'obtient en prenant l'intersection de la droite $D_{n-1}V_n$ avec la droite $L_{n+1}L_0$ (*fig. 38*).

A chaque mélange L_0 correspond une courbe de distillat particulière qui commence au point figuratif V_0 de la vapeur émise par le liquide initial et se termine au point L_0 . Dans le champ $A\alpha\beta$, les courbes sont très simples, elles se composent de la ligne brisée V_0DL_0 (*fig. 39*). V_0 est le point figuratif de la vapeur émise par le liquide initial, D l'intersection de la droite AL_0 avec la ligne d'eutexie ; la courbe L_0RA en pointillé donne la composition du résidu pendant la distillation du mélange L_0 . Dans le champ $B\alpha\beta T$ toutes les courbes de distillat tendent à devenir tangentes à la droite L_0T joignant

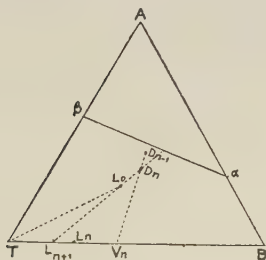


Fig. 38.

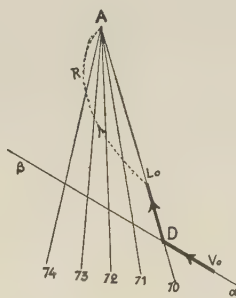


Fig. 39.

le point figuratif du mélange L_0 au sommet toluène (*fig. 38*). Il existe une correspondance point par point entre la courbe du résidu et celle du distillat d'un mélange ; mais tandis que la première est sur la nappe d'ébullition, la seconde est en dehors de la surface d'équilibre.

Pendant leur refroidissement, les points figuratifs des résidus vapeur décrivent de même sur la nappe de rosée des courbes qui sont les conjuguées des courbes des résidus de liquide de la figure (37). On peut les construire par un procédé analogue à celui qui a servi à construire les courbes de la figure (37). Ce réseau une fois obtenu, on construira les courbes donnant la composition du condensat partiel à chaque stade de la condensation. Le condensat joue en effet par

rapport à la vapeur résiduelle, le rôle du distillat par rapport au résidu liquide d'une distillation.

A l'aide de ces quatre réseaux de courbes on aura tous les éléments nécessaires pour étudier la rectification des mélanges eau-benzène-toluène dans une colonne à plateaux.

DEUXIÈME PARTIE

SYSTÈME ALCOOL ÉTHYLIQUE-BENZÈNE-EAU

En dehors de son intérêt scientifique, la distillation des mélanges d'alcool éthylique, de benzène et d'eau présente une importance industrielle considérable. Dans la fabrication du celluloïd on régénère par distillation le mélange d'alcool et de benzène qui sert à déshydrater la nitrocellulose ; quant à la préparation de l'alcool absolu par rectification de l'alcool aqueux en présence de benzène, elle est basée toute entière sur les propriétés physico-chimiques du diagramme de distillation alcool-benzène-eau.

Imaginée par S. Young, cette méthode a fait l'objet de nombreuses demandes de brevets (v. plus loin) ; mais elle n'a été mise au point d'une façon vraiment industrielle que vers 1922-1923. A l'aide de ce procédé on fabrique aujourd'hui, chaque jour, plus de 1.000 hectolitres d'alcool absolu destiné à la préparation du carburant national ⁽⁵⁶⁾.

Les trois premiers chapitres de cette seconde partie sont consacrés à la description de notre méthode d'analyses des mélanges alcool-benzène-eau et de la surface de trouble ; nous n'aborderons qu'après l'étude de la distillation proprement dite.

(56) G. PATART, *Bull. Soc. Encourag.*, t. 123, p. 201 ; 1924.

CHAPITRE PREMIER

DENSITÉ DES MÉLANGES A 25°,

Le système alcool éthylique-benzène-eau a déjà fait l'objet d'un grand nombre de recherches ; la liste de celles qui se rapportent à une propriété particulière du système sera donnée dans le chapitre même où la question sera traitée.

J'ai d'abord dû me préoccuper de la mise au point d'une méthode d'analyse des mélanges. Je me suis adressé pour cela aux propriétés physico-chimiques. Lorsqu'un liquide renferme trois constituants, si l'on connaît la densité et l'indice de réfraction de ce liquide et si l'on dispose d'une table des densités et d'une table des indices, des mélanges, on a les deux relations nécessaires pour calculer sa composition. Il faut naturellement opérer à température constante ; pour n'avoir pas de difficultés pendant l'été, nous avons adopté la température de 25°.

§ 1. **Détermination des densités.** — Toutes nos densités ont été prises à l'aide de pycnomètres de Sprengel d'environ 30 centimètres cubes, soigneusement étalonnés avec de l'eau à la température des mesures. J'ai employé deux instruments, l'un de 29 cm³ 600, l'autre de 29 cm³ 993. Les pycnomètres remplis du mélange étudié étaient placés pendant une heure dans un grand thermostat de 40 litres,

chauffé électriquement à 25° et dont l'eau était agitée par deux hélices mues par un moteur électrique. Au bout d'une heure, les pycnomètres étaient ajustés, lavés extérieurement, séchés avec du papier Joseph et pesés après un repos d'une demi-heure près de la cage de la balance. L'ajustage était répété 3 fois et les pesées correspondantes ne devaient pas différer de plus de 0 gr. 0005. On prenait la moyenne des pesées pour calculer la densité, en tenant compte, bien entendu, de la correction de poussée. Les résultats sont rapportés à l'eau à 4° .

Notre thermostat ne présentait rien de particulier ; toutefois, je disposais d'un excellent régulateur électrique à mercure-toluène ; une variation de $0^{\circ},1$ déplaçait la position du ménisque de mercure de près de 2 millimètres, et le régulateur assurait la constance de la température à $\pm 0^{\circ},01$ près ; c'était plus qu'il n'en fallait pour la précision de nos mesures de densités. Je suis arrivé à supprimer complètement l'étincelle de rupture du courant du relais au contact mercure-platine en connectant un simple condensateur téléphonique de $2/1\ 000\ \mu\text{F}$ aux bornes du régulateur. Par ce procédé, j'ai pu conserver un contact de mercure tout à fait propre pendant plus de dix mois de fonctionnement.

Le thermomètre du thermostat était gradué en $1/10$ de degré ; il avait été comparé à un thermomètre Baudin divisé en $1/20$ de degré et lisible à $1/200$ de degré. Ce dernier instrument, construit depuis 17 ans, pouvait être considéré comme ayant un zéro invariable (communication particulière de M. Baudin). Il était étalonné dans la glace fondante où il marquait $+ 0^{\circ},075$.

Les mélanges étudiés ont été préparés à l'aide du benzène indiqué dans la première partie. J'ai employé de l'alcool absolu distillé sur le sodium, dont le titre était déterminé par la mesure de sa densité. J'ai fait usage des tables d'alcoométrie de Brown ⁽⁵⁷⁾.

Nos résultats sont renfermés dans le tableau XI. Les concentrations des constituants sont évaluées en grammes et rapportées à 100 grammes de la solution.

Comme on sait, les mélanges d'alcool aqueux sont partiellement miscibles au benzène. Les chiffres en caractères gras se rapportent à des solutions saturées dont les points représentatifs sont situés sur la courbe de trouble.

(57) *Analyst*, t. 40, p. 380 ; 1915.

TABLEAU XI

Densité $d_{\frac{25}{4}}$, Volumes spécifiques $V_{\frac{25}{4}}$ et Indices de réfraction n_D^{25} des mélanges alcool éthylique-benzène-eau.

Exp. No	Alcool °/o	Benzène °/o	Eau °/o	$d_{\frac{25}{4}}$	$V_{\frac{25}{4}}$	n_D^{25}
1	100,00	—	—	0,7850 ₆	1,2737 ₉	1,3592
2	80,87	10,13	—	0,7934 ₃	1,2603 ₅	1,3718
3	80,90	7,53	2,57	0,7989 ₇	1,2516 ₁	1,3696
4	80,92	4,99	5,09	0,8041 ₈	1,2435 ₀	1,3669
5	80,94	2,42	7,64	0,8092 ₂	1,2357 ₆	1,3644
6	80,97	—	10,03	0,8136 ₉	1,2289 ₅	1,3620
7	79,99	20,01	—	0,8009 ₅	1,2485 ₂	1,3839
8	79,99	15,89	4,12	0,8102 ₁	1,2342 ₅	1,3802
9	79,99	13,75	6,26	0,8141 ₈	1,2282 ₃	1,3780
10	79,98	9,23	10,79	0,8227 ₁	1,2155 ₀	1,3733
11	79,98	3,58	16,44	0,8326 ₇	1,2009 ₆	1,3667
12	79,98	—	20,02	0,8391 ₁	1,1929 ₃	1,3629
13	70,00	30,00	—	0,8095 ₃	1,2352 ₇	1,3962
14	70,00	25,64	4,36	0,8181 ₀	1,2223 ₄	1,3918
15	70,00	24,31	5,69	0,8201 ₄	1,2193 ₀	1,3904
16	70,00	22,45	7,55	0,8238 ₈	1,2137 ₇	1,3885
17	70,00	18,09	11,91	0,8316 ₅	1,2024 ₃	1,3838
18	70,00	14,68	15,31	0,8371 ₆	1,1945 ₁	1,3798
19	70,00	10,72	19,28	0,8442 ₁	1,1845 ₄	1,3752
20	70,00	7,46	22,54	0,8500 ₇	1,1763 ₇	1,3717
21	70,00	—	30,00	0,8634 ₀	1,1582 ₂	1,3626
22	60,00	40,00	—	0,8182 ₅	1,2222 ₅	1,4103
23	60,00	34,47	5,53	0,8279 ₇	1,2077 ₈	1,4040
24	60,00	28,60	12,40	0,8379 ₉	1,1933 ₃	1,3975
25	60,00	23,21	16,79	0,8470 ₁	1,1806 ₂	1,3906
26	60,00	19,16	20,84	0,8536 ₇	1,1714 ₁	1,3851
27	60,00	14,06	25,94	0,8618 ₀	1,1504 ₀	1,3790
28	60,00	7,05	32,95	0,8738 ₈	1,1443 ₂	1,3703
29	60,00	3,90	36,10	0,8795 ₈	1,1369 ₁	1,3662
30	60,00	—	40,00	0,8869 ₉	1,1274 ₁	1,3617
31	50,00	50,00	—	0,8268 ₉	1,2093 ₅	1,4239
32	50,00	44,18	5,82	0,8361 ₃	1,1959 ₉	1,4174
33	50,00	39,85	10,15	0,8435 ₂	1,1855 ₁	1,4119
34	50,00	35,76	14,24	0,8500 ₀	1,1764 ₇	1,4066
35	50,00	30,80	19,20	0,8579 ₁	1,1656 ₂	1,4003
36	49,94	30,48	19,58	—	—	1,4002
37	49,94	29,30	20,76	—	—	1,3987
38	49,94	28,23	21,83	—	—	1,3973
39	49,88	9,03	41,09	—	—	1,3745
40	50,00	8,44	40,56	0,8946 ₀	1,1177 ₃	1,3701

TABLEAU XI (suite).

Exp. N ^o	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	$d_{\frac{25}{4}}$	$V_{\frac{25}{4}}$	n_D^{25}
41	49,87	7,43	42,70	—	—	1,3692
42	49,87	6,67	43,46	—	—	1,3680
43	50,00	5,87	44,13	0,8992 ₃	1,1120 ₆	1,3668
44	49,86	4,99	45,15	0,9006 ₈	1,1102 ₇	1,3659
45	49,86	2,64	47,50	—	—	1,3636
46	50,00	—	50,00	0,9098 ₃	1,0990 ₈	1,3596
47	49,85	—	50,15	0,9101 ₉	1,0986 ₇	1,3598
48	49,85	1,22	48,93	0,9078 ₇	1,1014 ₈	1,3610
49	47,49	4,74	47,77	—	—	1,3645
50	47,13	5,46	47,41	—	—	1,3654
51	46,90	6,91	47,49	—	—	1,3660
52	40,00	60,00	—	0,8357 ₄	1,1965 ₄	1,4376
53	40,00	59,72	0,28	0,8360 ₀	1,1961 ₆	1,4373
54	40,00	54,31	5,69	0,8449 ₀	1,1835 ₇	1,4307
55	40,00	48,61	11,39	0,8533 ₂	1,1718 ₉	1,4237
56	40,00	1,50	58,50	—	—	1,3587
57	40,00	1,23	58,77	—	—	1,3581
58	40,00	0,40 ₄	59,59 ₆	0,9306 ₃	1,0745 ₄	1,3571
59	40,00	—	60,00	0,9314 ₈	1,0735 ₆	1,3565
60	30,00	70,00	—	0,8447 ₄	1,1838 ₀	1,4518
61	30,00	67,58	2,42	0,8481 ₈	1,1789 ₉	1,4489
62	30,00	67,28	2,72	0,8489 ₇	1,1780 ₂	1,4479
63	30,00	65,44	4,56	0,8516 ₁	1,1742 ₅	1,4462
64	30,00	63,81	6,19	0,8543 ₀	1,1705 ₅	1,4440
65	30,00	63,2	6,8	—	—	1,4433
66	30,00	0,50	69,5	—	—	1,3516
67	30,00	0,40	69,60	—	—	1,3515
68	30,00	—	70,00	0,9506 ₇	1,0518 ₉	1,3514
69	20,00	80,00	—	0,8535 ₁	1,1716 ₃	1,4666
70	20,00	77,69	2,31	0,8566 ₈	1,1672 ₉	1,4637
71	20,00	76,97	3,03	—	—	1,4628
72	20,00	—	80,00	0,9663 ₉	1,0347 ₈	1,3460
73	18,48	81,52	—	0,8550 ₃	1,1695 ₆	1,4691
74	21,42	77,16	1,42	—	—	1,4628
75	24,02	73,31	2,67	—	—	1,4575
76	27,06	68,80	4,14	—	—	1,4508
77	29,54	65,12	5,34	—	—	1,4462
78	32,42	60,85	6,73	0,8528 ₇	1,1725 ₁	1,4403
79	35,26	56,64	8,10	—	—	1,4345
80	38,08	52,46	9,46	0,8523 ₈	1,1731 ₈	1,4290
81	40,68	48,61	10,71	—	—	1,4239
82	43,43	44,53	12,04	0,8519 ₉	1,1737 ₂	1,4185
83	45,96	40,78	13,26	—	—	1,4135
84	49,83	35,04	15,13	—	—	1,4058

TABLEAU XI (*fin*).

Exp. No	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	$d_{\frac{25}{4}}$	$V_{\frac{25}{4}}$	n_D^{25}
85	51,49	32,58	15,93	0,8518 ₉	1,1738 ₆	1,4028
86	73,46	—	26,54	0,8550 ₆	1,1695 ₁	1,3628
87	10,09	89,91	—	—	—	1,4818
88	10,09	89,30	0,61	—	—	1,4811
89	10,09	88,93	0,98	—	—	1,4807
90	10,00	90,00	—	0,8629 ₉	1,1587 ₅	1,4817
91	10,00	89,93	0,07	0,8630 ₉	1,1586 ₃	1,4815
92	10,00	—	90,00	0,9804 ₃	1,0199 ₆	1,3388
93	5,89	94,11	—	—	—	1,4880
94	5,86	93,90	0,24	—	—	1,4882
95	5,85	93,66	0,49	—	—	1,4878
96	—	100,00	—	0,8736 ₃	1,1446 ₅	1,4979
97	—	—	100,00	0,9970 ₇	1,0029 ₄	1,3323

§ 2. Densités et volumes spécifiques des mélanges d'alcool et de benzène. — D'après le tableau XI, il résulte que les volumes spécifiques des solutions d'alcool et de benzène suivent presque exactement la loi additive. Il y a une faible dilatation, mais elle n'est visible que sur des courbes construites à très grande échelle. Cette dilatation correspond à la légère absorption de chaleur due à la mixture de ces deux liquides qui a été mise en évidence par Winkelmann⁽⁵⁸⁾, Timofejew⁽⁵⁸⁾ et Viala⁽⁵⁹⁾.

Cette dilatation s'aperçoit mieux sur la courbe des densités qui est un peu en dessous de la droite représentant la loi d'addition. Sur la figure (40), j'ai représenté en dehors de mes observations celles de Schreder⁽⁶⁰⁾; il existe en outre des mesures de Kowalski et Modzelewski⁽⁶¹⁾ ainsi que de Perrakis⁽⁶²⁾ qui n'ont pas été reproduites pour ne pas compliquer le dessin inutilement.

L'allure de la courbe de Kowalski et Modzelewski ainsi que de celle de Schreder sont semblables à celle de la mienne. Les densités

⁽⁵⁸⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tables*, 5^e éd., p. 1566-1567; 1923.

⁽⁵⁹⁾ *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 15, p. 9; 1914.

⁽⁶⁰⁾ *Journ. Soc. Chim. Russe*, t. 49, p. 647; 1917.

⁽⁶¹⁾ *C. R.*, t. 133, p. 33; 1901.

⁽⁶²⁾ *Thèse*, p. 52; 1925.

de Schreder sont relatives à 15° , d_{15}^{15} , quant à celles de Kowalski et Modzelewski nous l'ignorons ; ces auteurs ont oublié d'indiquer la température à laquelle ils opéraient et de nous dire s'ils rapportaient leurs densités à l'eau à la température de l'expérience ou à son maxi-

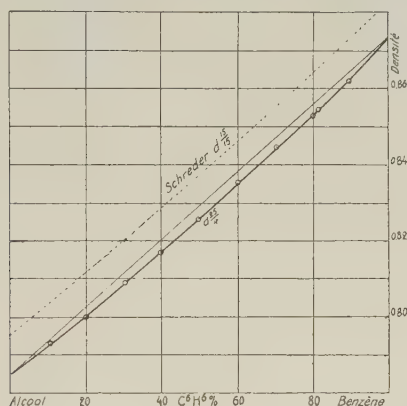


Fig. 40. — Densités des mélanges d'alcool et de benzène.

mum de densité à 4° . Toutefois d'après la situation de leur courbe, ils ont dû travailler vraisemblablement entre 17 et 18° .

La courbe de M. Perrakis s'écarte nettement de toutes les autres. Bien que relative à 20° , d_{20}^{20} , sa courbe coupe celles de Kowalski et Modzelewski, ainsi que celle de Schreder. Du côté du sommet alcool, elle est au-dessus des deux autres, et au-dessous du côté benzène. L'origine de cet écart provient de l'alcool impur, et probablement hydraté employé par cet auteur. La densité de son échantillon était

$$d_{20}^{20} = 0,7996,$$

or d'après Windisch ⁽⁶³⁾ on a

$$d_{15}^{15} = 0,79425; \quad d_{15}^{20} = 0,79008;$$

et même en tenant compte du très faible écart des densités rapportées à 15 et à 20° d_{15}^{20} et d_{20}^{20} , la densité de l'alcool absolu d_{20}^{20} est très voisine de $0,79$ à quelques unités près de la quatrième décimale.

(63) MIT. D. REICHANST. F. MASS U. GEWICHTE, 5. R. p. 88 ; 1921.

Évaluée en eau, l'impureté de l'alcool de M. Perrakis correspondrait à 3 o/o d'eau environ ^(63a).

§ 3. **Surface des volumes spécifiques $V \frac{25}{4}$** . — La figure (41) représente en coordonnées trilinéaires le diagramme des volumes spécifiques $V \frac{25}{4}$ du système ternaire alcool éthylique-benzène-eau.

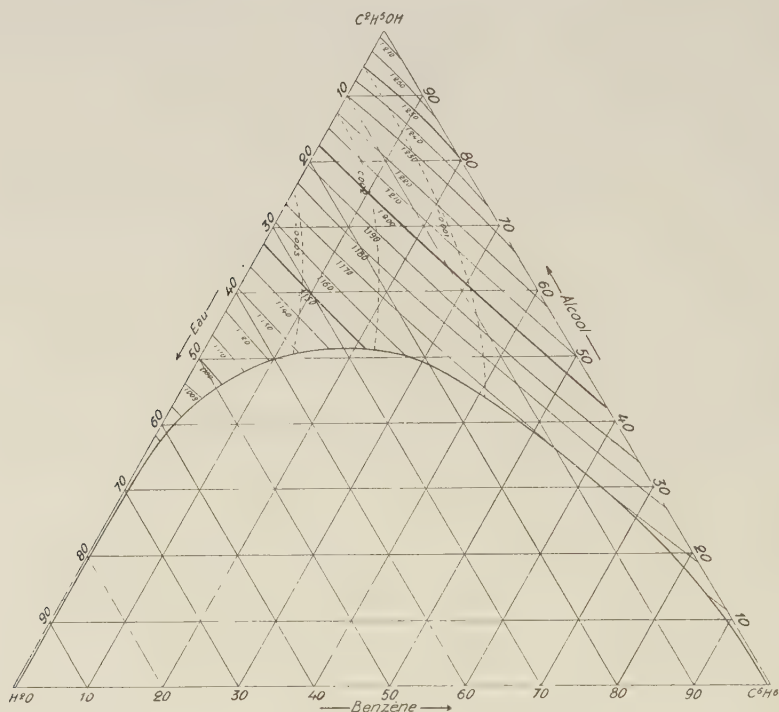


Fig. 41. — Système alcool-benzène-eau. Volume spécifique.

Comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau XI en mélangeant des solutions aqueuses et benzéniques de même teneur en alcool, on observe une faible contraction. En mélangeant des solu-

^(63a) J. N. RAKSHIT. *Zeit. f. Elektroch.*, t. 31, p. 320; 1925, travaillant à 20° trouve $d \frac{20}{20} = 0,79100$. D'après lui il y aurait une légère dilatation pour les mélanges riches en benzène et une contraction pour les mélanges riches en alcool.

tions aqueuse et benzénique de même volume spécifique (expériences 73 à 86) il y a une faible dilatation.

Les lignes de niveau de la surface ne sont pas tout à fait des droites elles présentent presque toutes une légère concavité tournée vers le sommet alcool.

Nous avons tracé sur la figure des courbes pointillées représentant des lignes d'égale dilatation. Nous avons rapporté la dilatation au volume spécifique V_c tel qu'on peut le calculer par la règle des mélanges

$$\frac{V_A \times A + V_B \times B + V_E \times E}{100} = V_c$$

où V_A , V_B , V_E sont à 25° les volumes spécifiques de l'alcool, du benzène et de l'eau, et A, B, E leurs pourcentages en poids dans le mélange. La dilatation est donnée par la différence

$$V_{\text{trouvé}} - V_{\text{calculé}}.$$

La ligne de dilatation nulle est presque tangente au côté alcool-benzène. Elle était si mal définie dans nos expériences que nous avons jugé inutile de la reproduire. La presque totalité du champ homogène, à gauche de cette ligne, correspond à une contraction, donc à un effet thermique positif. Prolongées dans le champ hétérogène les lignes d'égale contraction doivent venir recouper le côté alcool-eau. Il serait intéressant de vérifier que ces lignes sont des courbes d'effet équi-thermique.

CHAPITRE II

INDICES DE RÉFRACTION DES MÉLANGES A 25°

§ 1. **Méthode de mesure.** — J'ai utilisé un réfractomètre de Féry grand modèle, à lecture directe aimablement prêté par le laboratoire d'électrochimie de l'Institut de Chimie Appliquée.

La cuve de l'appareil n'exige qu'une faible quantité de liquide (4-5 centimètres cubes) ; elle est suffisamment bien fermée pour qu'on n'ait pas à craindre un changement de composition du liquide, par évaporation fractionnée pendant la lecture. Un petit thermostat permet de maintenir une température constante, qu'on repère à l'aide d'un thermomètre aiguille gradué en degrés et lisible au dixième de degré, dont le réservoir plonge dans le liquide. Le vernier de l'instrument donne directement la 4^e décimale et permet l'appréciation de l'indice à 0,00005 unité. Tous les indices sont rapportés à la longueur d'onde de la raie D du sodium. Les résultats de nos mesures sont reproduits plus haut dans le tableau XI.

§ 2. **Indices de réfraction des mélanges eau-alcool éthylique.** — Dans le tableau XII nous avons groupé les résultats de nos

TABLEAU XII

Alcool %/o	$d_{\frac{25}{4}}$	$V_{\frac{25}{4}}$	V calculé	n_D^{25}	R _T	R _C	R _T — R _C
100,00	0,7850 ₈	1,2737 ₉	—	1,3592	0,28056 ₀	—	—
89,97	0,8136 ₉	1,2289 ₅	1,2466 ₂	1,3620	0,27257 ₂	0,27306	0,00049
79,98	0,8391 ₁	1,1929 ₃	1,2195 ₇	1,3629	0,26518	0,26560	0,00042
73,46	0,8550 ₆	1,1695 ₁	1,2079 ₁	1,3628	0,25943	0,26073	0,00130
70,00	0,8634 ₀	1,1582 ₂	1,1925 ₄	1,3626	0,25727 ₅	0,25815	0,00087
60,00	0,8869 ₉	1,1274 ₁	1,1654 ₅	1,3617	0,24981	0,25067	0,00086
50,00	0,9098 ₅	1,0990 ₈	1,1483 ₇	1,3596	0,24232	0,24326	0,00094
40,00	0,9314 ₈	1,0735 ₆	1,1112 ₈	1,3565	0,23489	0,23573	0,00084
30,00	0,9506 ₇	1,0518 ₉	1,0842 ₀	1,3514	0,22716	0,22826	0,00110
20,00	0,9663 ₉	1,0347 ₈	1,0571 ₁	1,3460	0,22035 ₈	0,22079	0,00043
10,00	0,9804 ₃	1,0199 ₆	1,0300 ₃	1,3388	0,21311 ₅	0,21332	0,00020
0,00	0,9970 ₇	1,0029 ₄	—	1,3323	0,20585	—	—

mesures et la figure (42) représente la variation de l'indice des mélanges avec la concentration en alcool. L'indice passe par un maximum 1,3629, pour une concentration en alcool voisine de 80 %. Notre courbe a une allure analogue à celles qui ont été déterminées à 17°,5 par Wagner ⁽⁶⁴⁾, à 15°,5 par Holmes ⁽⁶⁵⁾, et à 15° par Sanfourche et Boutin ⁽⁶⁶⁾ et dont quelques unes sont reproduites sur notre figure. Le pourcentage en alcool du maximum semble se déplacer du côté alcool lorsque la température s'abaisse. Seules les déterminations de M. Féry ⁽⁶⁷⁾ faites à 20° ne s'accordent pas avec les nôtres pour les solutions d'alcool dilué. Mais cet auteur a dû laisser passer une petite

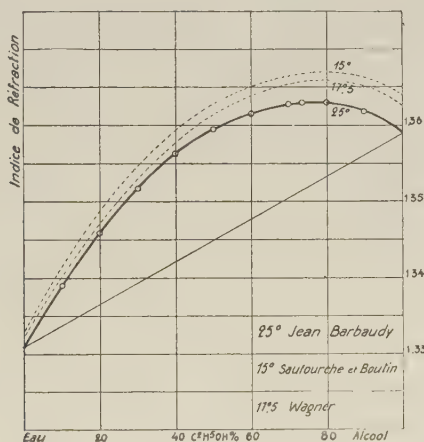


Fig. 42. — Système alcool-eau. Indices de réfraction.

erreur de réglage de son appareil car d'après sa courbe l'indice de réfraction de l'eau serait

$$n_D^{20} = 1,3319$$

alors que la moyenne des meilleures déterminations serait d'après les tables de Landolt (*loc. cit.*, p. 956)

$$n_D^{20} = 1,33300.$$

⁽⁶⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tables*, 5^e éd. p. 990; 1923.

⁽⁶⁵⁾ *Journ. of Chem. Soc.*, t. 103, p. 2166; 1913.

⁽⁶⁶⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 546; 1922.

⁽⁶⁷⁾ *Memento du chimiste*, 2^e tirage modifié, p. 164; 1912.

L'indice de réfraction de l'alcool employé

$$n_D^{25} = 1,3592$$

est assez voisin de celui qu'on peut extrapoler des tables de Landolt (*loc. cit.*, p. 969) :

$$n_D^{25} = 1,35974.$$

Le fait de trouver une valeur un peu faible et l'existence d'un maximum dans la courbe des indices, ne nous permet pas de reconnaître si cet écart provient du réglage défectueux de notre réfractomètre, de l'hydratation de l'alcool ou de la présence d'une impureté.

Dans les colonnes R_T et R_C du tableau XII on trouvera la réfraction spécifique R_T déduite de la formule de Lorentz et Lorenz

$$R_T = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

appliquée à nos résultats et celle qu'on peut calculer d'après la loi d'addition.

$$R_T = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \frac{A}{100 d_A} + \frac{n_E^2 - 1}{n_E^2 + 2} \frac{100 - A}{100 d_E}$$

ou n_A , n_E sont les indices de réfraction, d_A , d_E les densités respectives de l'alcool et de l'eau et A le pourcentage d'alcool dans le mélange.

Pour effectuer ce calcul j'ai fait usage des tables de W. A. Roth et F. Eisenlohr ⁽⁶⁸⁾ qui donnent pour toutes les valeurs de n de 0,0001 en 0,0001 unité la grandeur de $\log \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$.

Les valeurs trouvées pour la réfraction spécifique des constituants purs s'accordent sensiblement avec celles données par Eisenlohr ⁽⁶⁹⁾ dans son ouvrage sur la dispersion et la réfraction moléculaire. Cet auteur indique 0,2807 et 0,2061 respectivement pour l'alcool et pour l'eau à 20°.

Malgré la contraction très notable qu'on observe en mélangeant l'eau et l'alcool, l'emploi de la formule de Lorentz-Lorenz permet de calculer la réfraction spécifique avec une approximation qui, dans le cas de l'écart maximum, atteint 0,5 %.

⁽⁶⁸⁾ *Refraktometrisches Hilfsbuch*, p. 132, Leipzig; 1911.

⁽⁶⁹⁾ *Spektrochemie organischer Verbindungen*, p. 19, Stuttgart; 1912

§ 3. Indices de réfraction des mélanges alcool-benzène. —

Le tableau XIII renferme nos résultats, il a servi à construire la courbe de la figure (43). Celle-ci est tout à fait semblable à celle obtenue par Kowalski et Modzelewski (*loc. cit.*)⁽⁶¹⁾.

De l'examen de la figure (43), il résulte que la courbe des indices est légèrement au-dessous de la droite théorique et l'on ne peut manquer d'être frappé du fait qu'à la dilatation des mélanges benzène-alcool

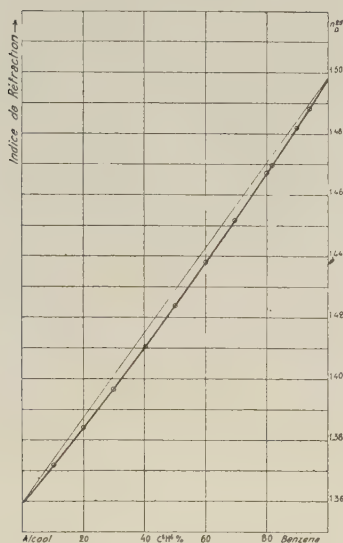


Fig. 43. — Système alcool-benzène.
Indices de réfraction.

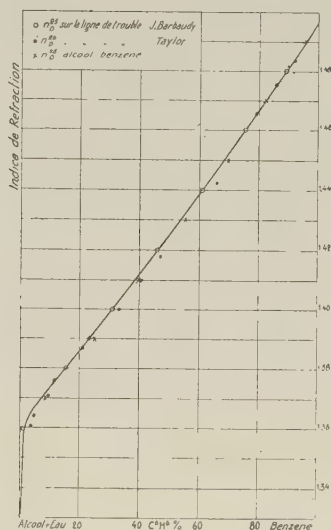


Fig. 44. — Système alcool-benzène-eau. Indices de réfraction sur l'isotherme de trouble à 25°.

correspond une diminution de l'indice et à la contraction des mélanges eau-alcool une élévation de cette constante.

La réfraction moléculaire de notre benzène

$$R_T \times 78,05 = 26,19$$

coïncide bien avec celle donnée dans les tables de Landolt (*loc. cit.*, p. 977), nous avons déjà comparé (PREMIÈRE PARTIE, chapitre I, § 6, p. 49) au point de vue de la pureté de notre benzène, l'indice de notre échantillon avec celui des autres observateurs.

Ici aussi la formule de Lorentz-Lorenz permet de calculer la réfraction spécifique par la règle des mélanges avec une précision suffisante. Tandis que pour le système alcool-eau l'écart $R_T - R_C$ est toujours négatif, il est tantôt d'un signe, tantôt de l'autre pour le système

TABLEAU XIII

Alcool o/o	Benzène o/o	$d \frac{25}{4}$	$V \frac{25}{4}$	$V_{cal.}$	n_D^{25}	R_T	R_C	$R_T - R_C$
0	100	0,8736 ₃	1,1446 ₅	—	1,4979 ₅	0,33553	—	—
5,89	94,11	—	—	—	1,4880	—	—	—
10,00	90,00	0,8629 ₉	1,1587 ₃	1,1575 ₆	1,4817	0,33781	0,33552	+ 0,00229
18,48	81,52	0,8550 ₃	1,1695 ₆	1,1693 ₄	1,4691	0,32576	0,32418	+ 0,00158
20,00	80,00	0,8535 ₁	1,1716 ₃	1,1704 ₈	1,4663	0,32467	0,32454	+ 0,00013
30,00	70,00	0,8447 ₄	1,1838 ₀	1,8843 ₉	1,4518	0,31850	0,31904	— 0,00054
40,00	60,00	0,8357 ₄	1,1965 ₄	1,1963 ₀	1,4376	0,31371	0,31354	+ 0,00017
50,00	50,00	0,8268 ₉	1,2093 ₅	1,2092 ₂	1,4239	0,30853	0,30805	+ 0,00048
60,00	40,00	0,8182 ₅	1,2222 ₅	1,2221 ₃	1,4104	0,30308	0,30255	+ 0,00047
70,00	30,00	0,8095 ₃	1,2352 ₇	1,2350 ₅	1,3962	0,29691	0,29705	— 0,00014
79,99	20,01	0,8009 ₅	1,2485 ₂	1,2479 ₅	1,3839	0,29144	0,29156	— 0,00012
89,87	10,13	0,7934 ₃	1,2603 ₅	1,2607 ₁	1,3718	0,28640	0,28626	+ 0,00014
100	0	0,7850 ₆	1,2737 ₉	—	1,3592	0,28656	—	—

benzène-alcool ; ce qui tendrait à prouver qu'il s'agit là d'erreurs expérimentales. D'ailleurs sauf pour deux mélanges où l'erreur atteint la grandeur observée pour les mélanges alcool-eau, son ordre de grandeur est en général plus faible et ne dépasse pas 0,2 %.

§ 4. **Surface des indices alcool-benzène-eau.** — La figure (45) représente en coordonnées trilinéaires le diagramme des indices de réfraction n_D^{25} du système alcool-benzène-eau (réseau en traits pleins). Les lignes d'équi-indice ont une orientation générale parallèle au côté alcool-eau ; elles s'appuient d'une part sur le côté alcool-benzène, de l'autre sur la ligne de trouble limite du champ hétérogène. L'indice croît constamment du côté eau-alcool en allant au sommet benzène.

Si l'on relève les pourcentages de benzène aux extrémités des lignes d'équi-indice on trouve de 10 à 100 0/0 de benzène des pourcentages de benzène très voisins (*fig. 44*). V. tableau XIV. Cette relation résulte de la forme même de la surface (*fig. 45*).

Le long de la ligne de trouble, les indices de réfraction ont été déterminés autrefois par S. F. Taylor ⁽⁷⁰⁾, à la température de 26° à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich. Ses concentrations étant données en volumes, je les ai transformées en pourcentages en poids, en admettant pour densités de l'alcool, du benzène et de l'eau respectivement 0,79, 0,88 et 1,00. Pour comparer ses résultats aux miens, j'ai construit les courbes d'indices correspondantes le long de la ligne de trouble, en portant en abscisse le pourcentage de benzène de chaque solution et en ordonnées les indices correspondants (*fig. 44*). La similitude des deux lignes est tout à fait satisfaisante.

§ 5. **Abaque pour déterminer la composition des mélanges d'alcool, de benzène et d'eau.** — A l'aide des données du tableau XI nous avons construit un grand diagramme (*fig. 45*) qui permet de déterminer la composition de toute solution homogène d'alcool, de benzène et d'eau dont on connaît la densité $d \frac{25}{4}$ et l'indice de réfraction n_D^{25} .

Il se compose d'un triangle équilatéral de 24,2 centimètres de côté divisé en petits triangles par trois réseaux de parallèles aux côtés. Chaque côté est ainsi subdivisé en 100 parties, le côté de chaque petit triangle a 2,42 millimètres.

(70) *Journ. of physical Chem.*, t. 1, p. 461 ; 1897.

A chacun des sommets du triangle correspond l'un des constituants purs, et tous les points de sa surface représentent — dans la zone homogène — des solutions d'alcool, de benzène et d'eau. Leur composition est définie exactement à 0,1 unité près pour les pourcentages de chaque constituant puisque les côtés sont divisés de 1 en 10/10 et que l'œil permet d'apprécier la dixième partie de chaque division.

Sur le fond vert du triangle se détachent en noir les deux réseaux des lignes d'équi-densités et d'équi-indices. L'intervalle Δn entre les lignes d'équi-indices est $\Delta n = 0,0020$ unité, l'intervalle Δd entre les lignes d'équi-densités est de 0,0025. En admettant que l'œil permette d'apprécier le dixième d'un intervalle, la position de chaque point est définie à

0,0002 unité près		pour l'indice de réfraction,
0,00025 —		pour la densité.

Comme dans chaque cas 0,0002 unité (n) et 0,00025 unité (d) valent un peu moins de 0,1 unité du réseau triangulaire des concentrations, la précision du diagramme permet de déterminer chacune de celles-ci à 0,1 unité 10/10 près.

L'approximation de 0,0002 unité pour l'indice de réfraction est équivalente à la précision des mesures qui ont servi à établir le diagramme puisque notre réfractomètre permettait au plus de déterminer l'indice de réfraction à 0,0001 unité près. Nos mesures de densités étaient plus exactes : Avec un pycnomètre de 30 centimètres cubes, une variation de densité de 0,00025 unité correspond à une différence de pesée de $0,00025 \times 30 = 7,5$ milligrammes. Or la précision de notre balance et de l'ajustage de nos pycnomètres nous permet de garantir la pesée à 0 mgr. 5 près, ce qui nous assurerait les densités à 0,00002 unité. En fait comme dans une si longue série de mesures il est difficile d'assurer la précision maximum, nous ne compterons que sur la quatrième décimale de la densité. Nous pourrions donc, en théorie, déterminer avec notre diagramme les concentrations de constituants à 0,1 unité près. Étant donnée l'épaisseur finie des traits du dessin, il est sage de ne s'attendre qu'à une exactitude plus faible ; on admettra que les concentrations sont connues à 0,25 unités près.

Cela étant pour déterminer la composition d'une solution connaissant sa densité $d \frac{25}{4}$ et son indice n_D^{25} : 1° on cherche sa position dans le réseau noir d - n , 2° celle-ci étant connue on relève les coordonnées du point dans le réseau triangulaire des concentrations.

—— Indices de réfraction

----- Densités.

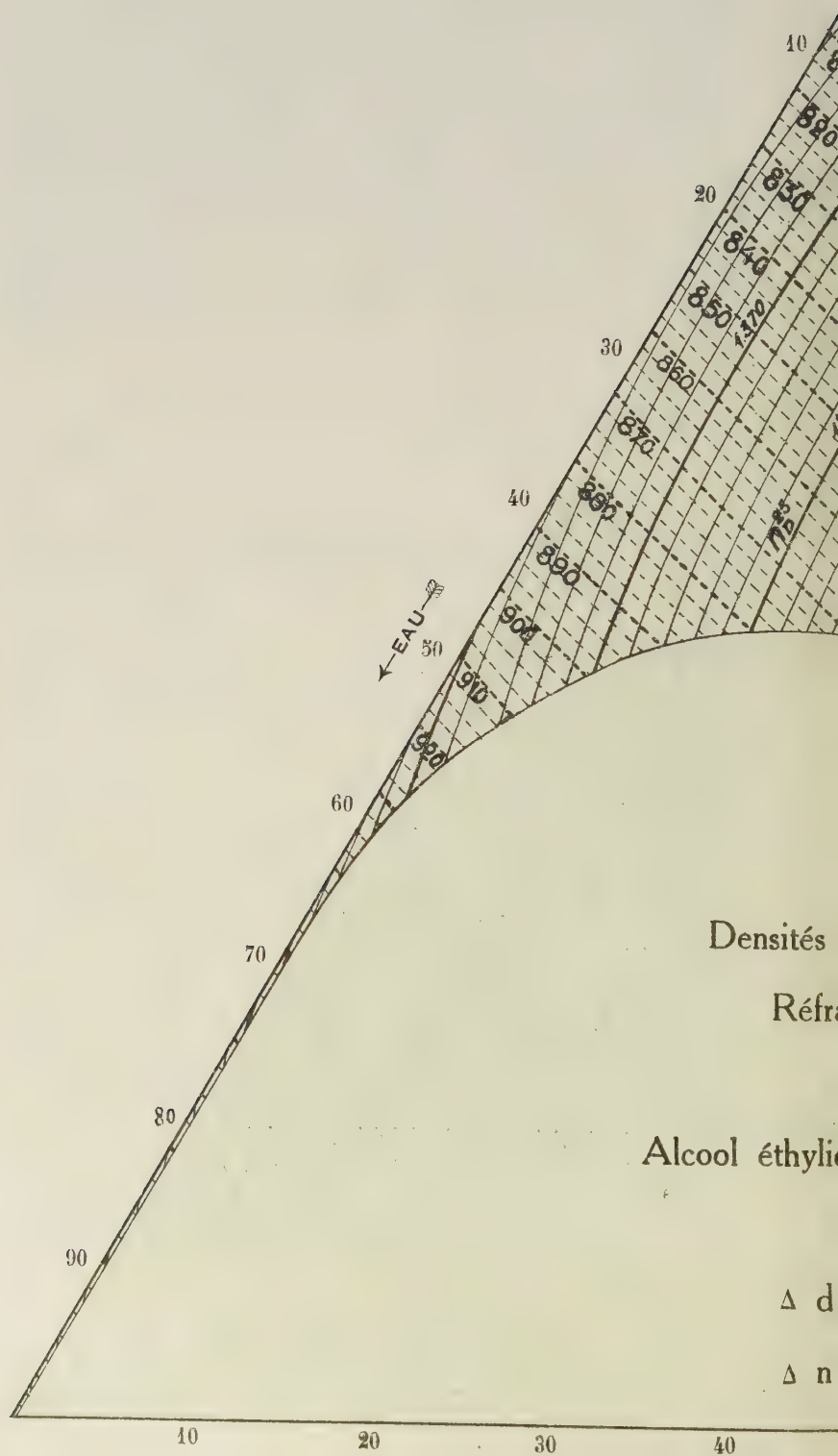
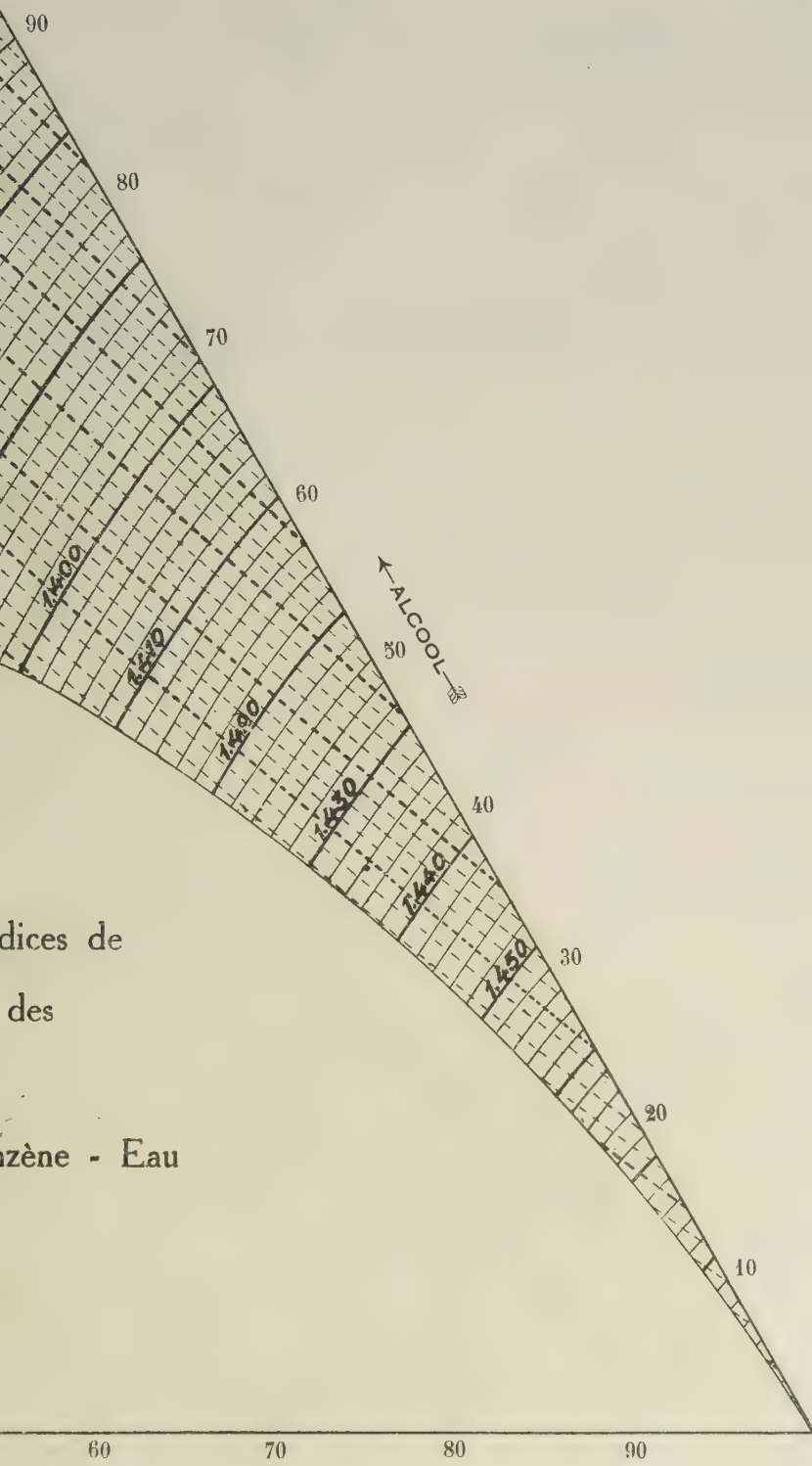


Fig. 45. — *Abaque pour l'analyse
des mélanges d'Alcool éthylique,
de benzène et d'eau.*



Exemple. — Une solution a :

Pour densité $d \frac{25}{4} = 0,8335$

Pour indice $n_D^{25} = 1,3812$

Sa composition est :

Alcool $72,2 \frac{0}{0}$

Benzène $13,7 \frac{0}{0}$

Eau $14,1 \frac{0}{0}$

Pour ne pas s'embrouiller dans le réseau des lignes, le mieux est de considérer la position d'un point comme définie par des coordonnées obliques (V. INTRODUCTION, p. 20).

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA SURFACE DE TROUBLE

La détermination de la limite du champ hétérogène des mélanges alcool-benzène-eau a fait l'objet d'un grand nombre de recherches dues à S.-F. Taylor⁽⁷¹⁾, A. Lincoln⁽⁷²⁾, Bonner⁽⁷³⁾, Sidgwick et Spurrel⁽⁷⁴⁾, F. Wehrmann⁽⁷⁵⁾, N. Perrakis et Massol⁽⁷⁶⁾. Grâce à ces travaux la surface de trouble peut être considérée comme connue dans l'intervalle de 0° à + 30°. Néanmoins, pour établir mes diagrammes d'indices et de densités, et aussi pour tenir compte de la nature des traces d'impuretés pouvant être renfermées dans mes échantillons d'alcool ou de benzène, j'ai refait quelques observations à 25°.

§ 1. **Isotherme de 25°.** — J'ai déterminé à 25° les points de la courbe de trouble en saturant une solution benzénique d'alcool par une solution aqueuse d'alcool ; les deux solutions avaient, en général, la même teneur en alcool. Le titrage était fait dans le thermostat qui m'a déjà servi pour les mesures de densité.

Quand les solutions saturées renfermaient très peu d'un des constituants, par exemple de l'eau, j'en déterminais la proportion en m'aidant du diagramme des indices de réfraction. Pour cela je mesurais l'indice n_D^{25} d'une série de mélanges, obtenus en ajoutant de l'eau en proportion croissante à une solution benzénique d'alcool. Ensuite je construisais la courbe donnant l'indice de réfraction du mélange en fonction de son pourcentage d'eau. Puis, avec les mêmes réactifs, je préparais un complexe tel, qu'à 25°, la couche aqueuse ne forme pas la millièème partie de son volume. En pratique, avec un volume de complexe de 30 centimètres cubes, la couche aqueuse apparaissait quand j'ajoutais 0 cm³, 02 d'eau avec une pipette à bec capillaire.

(71) *Journ. physical Chem.*, t. 1, p. 301-303 et 461-473 ; 1897.

(72) *Journ. physical Chem.*, t. 4, p. 161-187 ; 1900.

(73) *Journ. physical Chem.*, t. 14, p. 738-786 ; 1910.

(74) *Journ. of Chem. Soc.*, t. 117, p. 1397-1404 ; 1920.

(75) *Zeit. f. Elektroch.*, t. 27, p. 379-393 ; 1921.

(76) *C. R.*, t. 178, p. 322 ; 1924.

Je déterminais ensuite l'indice de réfraction de la couche benzénique, et en me servant de la courbe indiquée plus haut, j'en déduisais la concentration en eau, qui était un peu plus faible que celle du complexe. Quant aux proportions d'alcool et de benzène j'admettais qu'elles se confondaient avec celles du complexe. Comme les concentrations en alcool et en benzène variaient peu relativement à celle de l'eau, j'espérais, par ce procédé diminuer l'erreur relative commise sur la concentration en eau.

Le tableau XIV renferme les résultats de mes mesures :

TABLEAU XIV

Isotherme de Trouble de 25°,00.

V. fig. 44, la courbe des indices de réfraction.

N°	Alcool %	Benzène %	Eau %	n_D^{25}
1	—	99,9	0,1	1,4980
2	5,85	93,65	0,50	1,4878
3	10,09	88,96	0,95	1,4807
4	20,00	76,97	3,03	1,4628
5	30,00	63,20	6,80	1,4433
6	40,00	47,70	12,30	1,4225
7	49,94	28,23	21,83	1,3973
8	49,88	9,03	41,09	1,3715
9	46,90	5,91	47,19	1,3660
10	40,00	1,50	59,50	1,3587
11	30,00	0,50	69,50	1,3516

§ 2. **Isotherme de 60°.** — Ces expériences ont été entreprises pour fixer la position et l'étendue du champ hétérogène à une température voisine du point d'ébullition sous 760 millimètres du mélange ternaire à point d'ébullition fixe, et faciliter notre étude de l'isobare de distillation.

J'ai déterminé les points de trouble de différents mélanges au voisinage de 60°. A un même complexe, je faisais des additions croissantes de l'un des constituants, ce qui permettait de construire un segment de courbe de la surface de trouble et d'interpoler graphiquement pour avoir la composition du mélange ayant 60° pour point de trouble.

Les mesures (comparer p. 40) ont été faites en chauffant les complexes dans un bain d'eau de 3 litres, agité mécaniquement, dont on

abaissait ou on élevait lentement la température. Pour quelques complexes j'avais introduit les mélanges dans des tubes de Robert à double paroi (l'espace intermédiaire est occupé par un manchon d'air), qui permettent de sortir le tube du bain pour agiter le mélange, sans faire varier sensiblement sa température. Mais comme à 60° la tension de vapeur des solutions est très notable, j'ai le plus souvent fait usage de tubes à essai scellés renfermant 10 centimètres cubes de complexe.

Quand je travaillais avec un tube de Robert, le réservoir du thermomètre au 1/10 de degré plongeait dans le complexe ; dans le cas contraire, lorsque le mélange était renfermé dans un tube scellé, je prenais la température du bain d'eau pour température du complexe. J'ai pris les mêmes précautions que pour déterminer les points de trouble des mélanges d'eau et de benzène (V. PREMIÈRE PARTIE, chapitre premier, p. 40).

Le tableau XV renferme les résultats de nos mesures. Dans la colonne « ménisque », la lettre H signifie que la surface séparant les deux couches disparaît en haut du tube ; la lettre B qu'elle disparaît en bas. Ces observations permettent de repérer approximativement la position du point critique. Le mélange n° 9 était voisin du point critique.

TABLEAU XV

Isotherme de trouble de 60°,0.

No	gr. o/o de solution			mol. o/o mol. de solution			Ménisque
	Alcool	Benzène	Eau	Alcool	Benzène	Eau	
1	—	0,23	99,77	—	0,05	99,95	H
2	36,58	4,08	59,34	19,19	1,26	79,55	H
3	40,81	6,91	52,28	22,87	2,28	74,85	H
4	43,84	10,74	45,42	26,38	3,81	69,81	H
5	45,22	16,95	37,83	29,77	6,58	63,65	H
6	46,13	20,76	33,11	32,27	8,56	59,17	H
7	43,84	29,97	26,19	34,13	13,76	52,11	H
8	40,00	41,46	18,54	35,76	21,87	42,37	H
9	39,69	41,99	18,32	35,66	22,26	42,08	H-B ?
10	39,47	42,37	18,16	35,59	22,54	41,87	B
11	34,78	52,39	12,83	35,31	31,38	33,31	B
12	30,00	60,44	9,56	33,40	39,44	27,16	B
13	26,96	65,54	7,50	31,80	45,62	22,58	B
14	17,87	78,60	3,53	24,39	63,29	12,32	B
15	—	99,75	0,25	—	98,93	1,07	B

§ 3. **Détermination des solutions conjuguées.** — J'ai effectué la détermination d'une série de solutions conjuguées à 25° en vue de comparer mes résultats à ceux de S.-F. Taylor ⁽⁷¹⁾, et aussi pour me rendre compte de la valeur de la méthode d'analyses des mélanges alcool-benzène-eau décrite au chapitre II (p. 91).

100 à 150 centimètres cubes de complexe étaient placés dans un flacon de 200 centimètres cubes bouché à l'émeri et agité dans le thermostat à 25° pendant une bonne heure. On laissait ensuite les deux couches se séparer quantitativement par un repos prolongé dans le thermostat fonctionnant alors jour et nuit (il fallait de 8 à 48 heures suivant les complexes). Au bout de ce temps, les couches étaient siphonnées dans des flacons séparés, puis analysées comme il a été indiqué plus haut (p. 91). Pendant le siphonnage le flacon renfermant le complexe restait dans le thermostat pour éviter toute variation de température. Nos résultats sont renfermés dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Solutions conjuguées à 25°,00.

No	Complexe			Couche supérieure			Couche inférieure		
	Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o	Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o	Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o
1	10	45	45	1,35	98,54	0,11	17,5	ε	82,5
2	16	50	34	3,18	96,58	0,24	30,7	0,55	68,75
3	20	50	30	5,29	94,37	0,34	36,0	0,90	63,1
4	38	51	11	34,1	51,05	8,85	40,85	46,25	12,9

Nous avons aussi effectué des déterminations à 65°, point d'ébullition de l'azéotrope ternaire. A cette température, même au voisinage du point critique, la décantation quantitative des deux couches se fait rapidement en une ou deux heures. Comme par refroidissement à 25° ces solutions deviennent troubles, il fallait avant de prendre leur indice et leur densité, les additionner d'alcool absolu en quantité suffisante pour les rendre homogènes. Dans le calcul de la composition de la couche, nous tenions compte de la quantité d'alcool ajouté. Nos résultats sont consignés dans le tableau XVII :

TABLEAU XVII

Solutions conjuguées à 65°,0.

No	Complexe			Couche supérieure			Couche inférieure		
	Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o	Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o	Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o
1	18,5	74,1	7,4	16,22	81,00	2,78	39,62	5,87	54,51
				16,45	80,93	2,62			
			Moyenne =	16,33	80,97	2,70			
2	28,49	42	29,51	16,76	79,90	3,34	40,23	6,18	53,57
3	35	41	24	25,40	67,98	6,62	45,15 46,50	17,15 17,26	37,70 36,24
4	39	40	21	34,63	51,36	14,01	43,15	31,01	25,84
				34,74	51,00	14,26	42,69	31,91	25,40
			Moyenne =	34,68	51,18	14,13	42,92	31,46	25,62
5	39,6	40,9	19,6	37,06	46,67	16,27	41,32	35,44	23,24
				36,86	46,30	16,84	41,46	35,62	22,92
			Moyenne =	36,96	46,48	16,56	41,39	35,53	23,08

Les écarts qu'on observe dans les analyses d'une même couche liquide ne sont pas imputables aux erreurs propres au diagramme des densités et des indices ; elles proviennent surtout de la difficulté de faire des prélèvements dans des solutions bouillantes, et aussi de la nouvelle erreur introduite par l'addition d'alcool absolu. Sauf pour l'expérience n° 3, où j'ai adopté les nombres en italiques comme cadrant mieux avec le reste du diagramme, parce que j'avais eu des accidents pendant les prises, les droites de conjugaisons passent très près des points figuratifs des complexes correspondants : Dans l'expérience n° 1, elle passe exactement par le point figuratif du complexe ; dans l'expérience n° 2 elle passe par les points alcool = 18,6, benzène = 74,1 ; et alcool = 28,9, benzène = 42. Ces deux droites sont très voisines, j'avais fait l'expérience n° 2 pour vérifier le n° 1 en ayant une proportion de couche inférieure égale à celle de la couche supérieure. Dans l'expérience n° 4 la droite de conjugaison passe par le point alcool = 39,6, benzène = 39,4. Pour construire le diagramme j'ai adopté la moyenne des analyses de chaque couche en arrondissant la première décimale.

§ 4. Représentation graphique de la surface de trouble. —

A l'aide de nos résultats (tableaux XIV et XVI) nous avons construit l'isotherme de trouble de 25° (*fig. 46*). Le champ homogène est situé du côté du sommet alcool, tandis que la courbe enveloppe le champ hétérogène. Nos observations s'accordent avec celles de Taylor, Lincoln, Sidgwick et Spurrel, ainsi que Wehrmann (*loc. cit.*) ⁽⁷¹⁾, ⁽⁷²⁾, ⁽⁷⁴⁾, ⁽⁷⁵⁾. Les petits écarts peuvent venir des hypothèses que j'ai

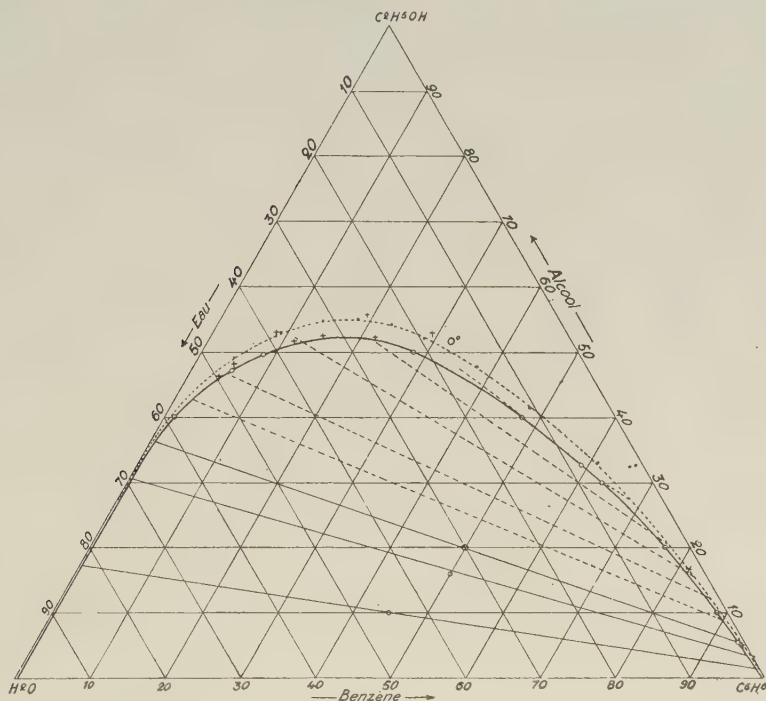


Fig. 46. — Système alcool-benzène-eau. Isotherme de trouble de 25° .

faites sur les densités des constituants ($A = 0,79$; $B = 0,88$; $E = 1$) pour transformer des concentrations en volumes en concentrations en poids. Au voisinage du point critique les lignes de conjugaisons de Taylor sortent du champ hétérogène de mon diagramme. Cela peut tenir à une impureté contenue dans les réactifs dont il s'est servi. En tout cas l'orientation générale de ses lignes de conjugaisons cadre bien avec celle des miennes.

MM. N. Perrakis et Massol (*loc. cit.*) ⁽⁷⁶⁾ ont déterminé une portion de la courbe de trouble, le long du côté alcool-benzène à une

température (voisine?) de 21° . Leurs résultats sont en contradiction avec les nôtres comme avec ceux des autres auteurs. Cela provient

N. Perrakis et Massol		J. Barbaudy
Alcool = 20,28 o/o	Eau = 1,8817 o/o	Eau = 3,2 o/o
30,92	4,9000	7,0
38,38	7,2826	11,5
45,57	10,2794	17,0

probablement, comme nous l'avons déjà fait remarquer, de ce que ces auteurs emploient un alcool très impur, contenant une quantité

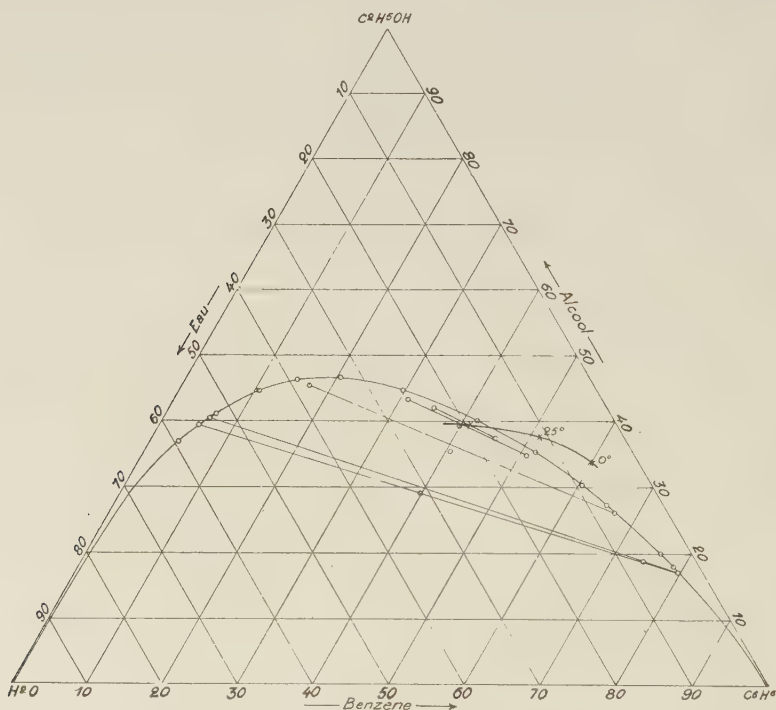


Fig. 47. — Système alcool-benzène-eau. Isotherme de trouble de 60° et 65° .

d'eau sans doute notable. Leur méthode de mesure des micro-miscibilités a été indiquée bien antérieurement par les élèves de Bancroft,

S.-F. Taylor (*loc. cit.*, 1897) ⁽⁷¹⁾, par Dieterich ⁽⁷⁷⁾. etc...; nous nous en sommes servis nous-mêmes pour la construction de notre diagramme. Mais il faut s'estimer très satisfait quand elle fournit les concentrations à 0,01 unité près; et il ne faut compter, en général, que sur une 1/2 unité de la première décimale. Cette incertitude vient de la difficulté d'observer des équilibres véritables pour les mélanges qui ne renferment qu'une faible proportion de benzène ou d'eau; difficulté que nous avons déjà exposée dans la PREMIÈRE PARTIE, chapitre premier, p. 40.

L'isotherme de 0° déterminée par Bonner (*loc. cit.*) ⁽⁷³⁾ est tracée en pointillé, elle est bien semblable à celle de 25°.

La figure (47) représente l'isotherme de 60° et les lignes de conjugaisons de 65° construites à l'aide de nos mesures (tableaux XV et XVII). L'écart maximum entre les deux courbes se trouve au voisinage du point critique. La courbe en trait fort est la ligne critique, dont voici les coordonnées approximatives :

TABLEAU XVIII

Ligne critique.

Température	Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o	Observateur
0°	33,3	60,0	6,7	Bonner.
25	37,5	51,6	10,9	Jean Barbaudy.
65	39,2	41,0	19,8	—

Au voisinage du point critique (avec des solutions renfermant 5 % d'alcool en plus ou en moins) les complexes présentent une opalescence très marquée. Incolores par transmission ils montrent par réflexion, une teinte bleutée qui rappelle celle des solutions fluorescentes de sulfate de quinine. La lumière réfléchie est polarisée. Il y a là un phénomène très net d'opalescence critique, persistant pour un même complexe, dans un intervalle de température de plusieurs degrés (5°-6° au moins).

Son existence complique beaucoup la détermination de la courbe

(77) *Zeit. f. angewan. Chem.*, t. 4, p. 543; 1914.

de trouble dans cette région. De sorte que la position de celle-ci est mal définie aux extrémités et aux alentours du point critique.

Pour toutes ces raisons, il ne faut pas s'illusionner sur la précision de ces mesures, et compter connaître les coordonnées des points avec une approximation supérieure à $0,1-1,0\%$ suivant les régions.

CHAPITRE IV

ISOBARE D'ÉBULLITION DE 760 MILLIMÈTRES

§ 1. **Détermination des points d'ébullition des mélanges homogènes.** — Pour effectuer ces mesures, j'ai utilisé le petit ébullioscope d'une capacité utile voisine de 25 centimètres cubes (diamètre extérieur = 24 millimètres ; hauteur = 90 millimètres), représenté dans la figure (48).

Au début de mon travail, séduit par le principe du micro-ébullioscope de Pregl ⁽⁷⁸⁾ j'avais cherché à réaliser un dispositif analogue. Grâce à la circulation rationnelle des gaz chauds du brûleur, d'abord autour de l'ébullioscope lui-même, puis à travers une série de tubes concentriques entourant celui-ci, cet auteur serait arrivé à éliminer complètement l'influence perturbatrice des courants d'air et à mesurer des températures à 1/1000^e de degré près.

Mais quand j'ai voulu déterminer des points d'ébullition à l'aide de cet appareil, les choses se sont passées d'une façon toute différente de celle que j'attendais. Au point de vue protection thermique les résultats sont excellents, la fixité de la température remarquable et indépendante des conditions extérieures ; *mais l'on ne possède aucun critérium indiquant que cette température est bien le point d'ébullition cherché.* Si l'on augmente le chauffage, la température s'élève en restant constante, jusqu'à ce que l'ébullition devenant tumultueuse provoque des oscillations très marquées. Si l'on diminue le chauffage, la température s'abaisse, l'ébullition devient irrégulière et la vapeur diluée d'air échappe de plus en plus à la condensation dans le réfrigérant. Tous ces phénomènes sont les indices très nets d'une surchauffe notable et d'un liquide qui bout mal.

Pour les déterminations de poids moléculaires, cette cause d'erreurs s'élimine d'elle-même parce qu'on ne mesure que des différences de température. Il suffit que le chauffage et la surchauffe soient les mêmes dans les deux cas, qu'on prenne le point d'ébullition du solvant pur

⁽⁷⁸⁾ *Die quantitative organische Mikroanalyse*, p. 169 et 170, fig. 33 et 34, Julius Springer, éd., Berlin, 1917.

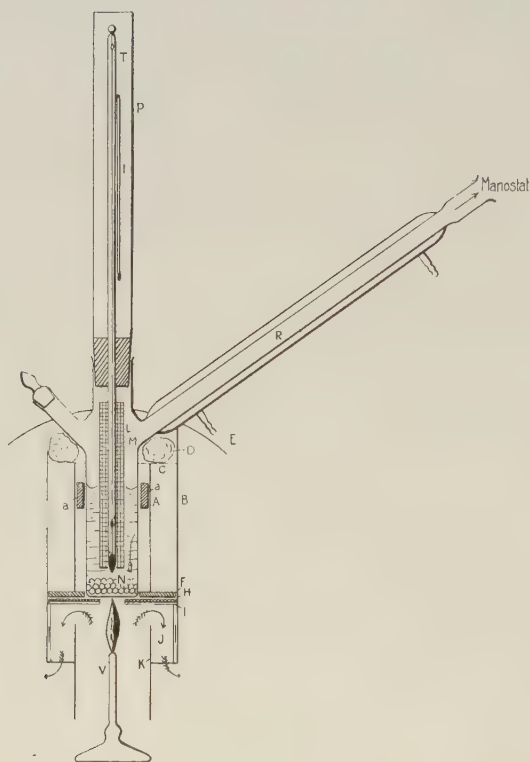


Fig. 48. — Ebullioscope pour liquides homogènes.
Echelle 1/4 grandeur nature.

LÉGENDE DE LA FIGURE 48

a, a, Cales en liège.

A, Cylindre en verre. Diamètre = 40 millimètres; hauteur = 70 millimètres.

B, Cylindre en verre. Diamètre = 68 millimètres; hauteur = 120 millimètres.

C, Disque de mica.

D, Tampons d'ouate.

E, Feuille de mica.

F, Anneau de plomb. Epaisseur = 3 millimètres.

H, Anneau de carton d'amiante. Epaisseur = 3 millimètres.

I, Anneau de clinquant.

J, Tube de verre soutenant I, et en-

trant à frottement doux dans B après avoir été entouré de papier d'amiante.

K, Tube de verre. Diamètre = 40 millimètres; hauteur = 50 millimètres.

L, Tube en verre mince. Diamètre = 12 millimètres; hauteur = 80 millimètres.

M, Toile de platine.

N, Billes et cloches en verre.

P, Tube de verre.

R, Réfrigérant.

T, Thermomètre Baudin. 0° à 100°.

t, Thermomètre aiguille. 0° à 60°.

V, Micro-brûleur.

ou de la solution diluée renfermant la substance à ébullioscoper. Mais dans mes expériences je voulais déterminer des points d'ébullition « absolus », il fallait forcément éliminer la surchauffe.

Chauffage de l'ébullioscope. — Pour cela j'ai supprimé la circulation des gaz chauds autour de l'ébullioscope, qui imposait au liquide une surchauffe « globale » nuisible ; j'ai chauffé le fond de l'appareil, en un point pour faciliter l'ébullition par une surchauffe « locale » ; mais j'ai conservé le dispositif d'isolement thermique, qui au moyen de manchons d'air concentriques assure l'adiabatisation du système. Dans la figure (48), les flèches indiquent le trajet suivi par les gaz chauds.

Le thermomètre T que j'utilise a été construit spécialement par M. Baudin pour des mesures de point d'ébullition. Il est gradué en $1/10$ de degré et divisé de 0° , 50° à 100° . J'ai cherché à diminuer le plus possible sa capacité calorifique. Son réservoir avait environ 10 millimètres de long sur 3 millimètres de diamètre et renfermait à peine 1 gramme de mercure, soit trente fois moins que dans un thermomètre Beckmann ordinaire. Grâce à sa faible inertie, notre instrument suivait avec fidélité les fluctuations de la température du liquide sans les amortir. Une température constante mesurée avec notre Baudin correspond à une oscillation vraie bien inférieure à celle dont serait affectée le même point d'ébullition repéré avec un Beckmann.

La portion de la tige du thermomètre immergée dans la solution était entourée d'une toile de platine M sur laquelle glissait à frottement doux un tube en verre mince L. Ce dispositif évitait le retour direct du condensat froid sur le réservoir du thermomètre. En outre la toile de platine par sa conductibilité thermique élevée uniformise la température du liquide bouillant, tandis que par les pointes des fils, elle facilite l'ébullition.

Un tube de verre P entourait la tige du thermomètre, la protégeant des courants d'air. Un thermomètre aiguille *t*, fixé sur le Baudin avec des bagues de caoutchouc, permettait de prendre la température de la tige du thermomètre T, et d'effectuer la correction de la colonne émergente. La température indiquée par le thermomètre Baudin était lue à $1/100$ de degré près à l'aide d'une lunette.

Tout l'ébullioscope était soutenu par le cylindre extérieur B, qui reposait par sa base sur un triangle en fil de fer. Le tube K, protégeant la flamme des courants d'air, est rendu solidaire de B par l'intermédiaire de cales en carton d'amiante. Il passe dans le triangle de soutien, qu'on peut fixer, à l'aide d'une pince, à la hauteur voulue sur la tige d'un support non dessiné sur la figure.

Comme précédemment la pression atmosphérique était ramenée à

760 millimètres à l'aide d'un manostat (*fig. 24*). L'ébullition était très régulière et la température du liquide tendait asymptotiquement vers une limite supérieure quand on augmentait le chauffage. On prenait celle-ci pour point d'ébullition ; suivant les régions du diagramme cette constante était déterminée à 0°,01 ou à 0°,1, cela dépendait si nous étions loin ou non du champ hétérogène et du côté alcool-eau.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau XIX. Les nombres en italiques se rapportent à des solutions hétérogènes au point d'ébullition. La température ainsi déterminée n'est pas le point d'ébullition exact du complexe — au moins à 0°,02 près — mais elle nous donnait une idée de la variation de ce point aux alentours de la limite des champs homogène et hétérogène. Sous la colonne « Distillat » la lettre H signifie que le distillat est hétérogène au point d'ébullition du liquide qui l'a fourni. Les points de suspension indiquent la traversée du champ hétérogène.

TABLEAU XIX

Points d'ébullition sous 760 mm. des mélanges homogènes.

N°	Alcool °/°	Benzène °/°	Eau °/°	P. E.	$\frac{dt}{dp}$	Distillat
1	100,00	—	—	78°,30	—	
2	89,46	9,99	0,55	74°,71	—	
3	89,51	9,31	1,18	74°,77	—	
4	82,83	8,32	8,85	74°,18	0,034	
5	78,61	7,25	16,14	74°,34	0,036	
6	60,90	2,77	36,33	76°,55	0,014	
7	53,32	0,89	45,79	79°,39	—	
8	78,94	20,58	0,48	72°,22	0,036	
9	68,32	17,82	13,86	70°,00	0,032	
10	60,04	15,65	24,31	68°,98	0,032	
11	49,47	12,90	37,63	66°,66	0,040	
12	60,3?	15,7?	23,9?	68°,76	—	H
13	55,4?	14,3?	30,4?	67°,52	—	H
14	55,96	14,59	29,45	67°,95	—	H
15	79,16	16,24	4,60	72°,60	0,034	
16	79,37	12,21	8,41	72°,67	0,030	
17	79,58	8,11	12,31	74°,00	0,034	
18	79,79	4,07	16,14	76°,20	0,038	

TABLEAU XIX (*suite*).

No	Alcool °/°	Benzène °/°	Eau °/°	P. E.	$\frac{dt}{dp}$	Distillat
19	70,00	30,00	—	70,74	—	
20	70,00	29,60	0,40	70,49	0,038	
21	70,00	24,31	5,69	69,76	0,035	
22	70,00	19,34	10,66	70,03	0,030	
23	70,00	14,33	15,57	71,07	0,035	
24	70,00	9,62	20,38	72,39	0,037	
25	70,00	4,93	25,07	75,30	0,035	
26	60,00	40,00	—	69,37	—	
27	60,00	39,69	0,31	69,25	0,035	
28	60,00	34,47	5,53	67,99	0,039	
29	60,00	28,60	11,40	67,72	0,040	
30	60,00	23,21	16,79	67,85	0,039	
31	60,00	19,16	20,84	68,17	0,038	H
32	60,00	14,06	25,94	69,12	0,036	H
33	60,00	9,79	30,21	70,72	0,041	H
34	60,00	7,05	32,95	73,24	0,036	H
35	60,00	3,90	36,10	75,24	0,034	
36	50,00	49,65	0,35	68,46	0,040	
37	50,00	44,18	5,82	66,74	0,038	
38	50,00	39,85	10,15	66,15	0,033	H
39	50,00	35,76	14,24	65,90	0,028	H
40	50,00	30,80	19,20	65,74	0,037	H
41	50,00	25,53	24,47	650,57	0,035	H
42	50,00	19,56	30,44	65,71	0,035	H
43	50,00	15,04	34,06	66,04	0,035	H
44	50,00	8,44	41,56	68,74	0,037	H
45	50,00	5,87	44,13	70,55	0,039	H
46	40,00	59,72	0,28	68,13	0,055	
47	40,00	54,31	5,39	65,81	0,040	H
48	40,00	48,61	11,30	65,23	0,037	H
49	40,00	42,66	17,34	64,92	0,035	H
50	40,00	41,20	18,80	64,88	0,034	H
51	40,00	39,25	20,75	64,83	0,036	H
52	40,00	12,74	47,26	65,02	—	H
53	40,00	8,61	51,39	65,25	0,036	H
54	40,00	6,83	53,17	65,90	0,036	H
55	40,00	5,83	54,17	66,87	0,047	H
56	40,00	4,87	55,13	68,25	0,050	H
57	40,00	2,72	57,28	73,41	0,043	

TABLEAU XIX (*suite et fin*).

N ^o	Alcool °/°	Benzène °/°	Eau °/°	P. E.	$\frac{dt}{dp}$	Distillat
58	30,00	69,79	0,21	68,03	0,056	
59	30,00	67,58	2,42	66,09	0,050	H ?
60	30,00	65,44	4,56	65,39	0,038	H
61	30,00	64,25	5,75	65,16	0,035	H
62	30,00	60,77	9,23	64,90	—	H
63	30,00	58,20	11,80	64,95	—	H
64	30,00	53,12	16,88	64,97	—	H
65	30,00	4,14	65,86	65,20	—	H
66	30,00	1,94	68,06	72,7 ?	—	H
67	20,00	79,86	0,14	68,16	0,041	
68	20,00	78,52	1,48	66,12	0,038	H
69	20,00	77,67	2,33	65,51	—	H
70	20,00	75,85	4,15	64,91	—	H
71	20,00	74,36	5,64	64,82	—	H
72	20,00	72,64	7,36	64,81	—	H
73	20,00	69,72	10,28	64,82	—	H
74	20,00	61,74	18,26	64,94	—	H
75	10,00	89,93	0,07	69,37	0,038	
76	10,00	88,87	1,13	65,77	—	H ?
77	10,00	87,73	2,27	65,11	—	H
78	10,00	86,66	3,34	65,05	0,033	H
79	10,00	84,22	5,78	65,12	0,032	H
80	10,00	78,8	11,2	65,45	—	H

§ 2. **Ebullioscopie des mélanges hétérogènes.** — Pour déterminer les points d'ébullition des mélanges dans le champ hétérogène, j'ai fait usage du grand ébullioscope, muni d'un agitateur précédemment décrit dans la PREMIÈRE PARTIE (Chap. II, 1, *fig. 25*, p. 54). Les résultats de mes mesures sont consignées dans le tableau XX.

Dans le champ hétérogène les isothermes d'ébullition sont des droites. Je m'étais arrangé pour déterminer les points d'ébullition de deux séries de mélanges, dont les points figuratifs décrivaient respectivement les deux droites joignant le sommet alcool, l'une au point :

TABLEAU XX

Points d'ébullition sous 760 mm. des mélanges hétérogènes.

No	Alcool %	Benzène %	Eau %	P. E.
1	31,80	6,18	62,02	65°,70
2	30,84	9,90	59,26	65°,05
3	—	10,10	89,90	69°,33
4	3,36	9,76	86,88	68°,71
5	5,96	9,50	84,54	67°,90
6	8,77	9,21	82,02	67°,31
7	11,95	8,89	79,16	66°,71
8	14,95	8,59	76,46	66°,20
9	18,49	8,23	73,28	65°,70
10	22,79	7,80	70,41	65°,32
11	25,85	7,48	66,67	65°,10
12	30,90	7,0	72,10	65°,00
13	—	90,00	10,00	69°,30
14	1,17	88,95	9,88	67°,95
15	3,86	86,53	9,61	66°,15
16	9,41	81,53	9,06	65°,25
17	20,34	53,16	26,50	64°,85
18	27,70	48,23	24,07	64°,87
19	30,51	46,36	23,13	64°,87
20	33,11	44,63	22,26	64°,92
21	35,49	43,22	21,29	64°,85
22	42,04	38,83	19,13	64°,95
23	40,20	41,51	18,29	64°,90

Benzène = 10,10 %; Eau = 89,90 %

(expériences 3 à 12), l'autre au point :

Benzène = 90,00 %, Eau = 10,00 %

(expériences 13 à 16).

A l'aide de ces déterminations j'ai construit dans chaque cas les courbes obtenues en portant en ordonnées les points d'ébullition et en abscisses les pourcentages d'alcool de chaque complexe. Puis j'ai relevé sur chacune d'elles, les compositions des complexes bouillant respectivement à 69°, 68°, 67°, 66°, 65°,5 et 65°. J'ai tracé alors dans le diagramme triangulaire les droites de conjugaisons et pris leurs intersections avec la courbe de trouble. J'ai ainsi déterminé les compositions des solutions conjuguées ; les résultats de ce calcul sont ren-

fermés dans le tableau XXI. A ces déterminations on devra encore ajouter les mesures faites à 65°,0 pour trouver par analyse les solutions conjuguées au voisinage du point critique (DEUXIÈME PARTIE, Chap. 3, tableau XVI, p. 97).

Les expériences 17 à 23 ont été faites pour montrer l'élévation du point d'ébullition avec le pourcentage en alcool au voisinage du point critique. En particulier, en ajoutant de l'alcool au complexe 21, le point d'ébullition s'élève de 0°,10 (n° 22), tandis qu'une addition d'eau au complexe 22 l'abaisse de 0°,05 (n° 23). Ces écarts sont faibles, mais ils étaient très nets, en tout cas ils donnent l'ordre de grandeur des phénomènes.

TABLEAU XXI

Points d'ébullition des solutions conjuguées.

P. E.	Couche supérieure			Couche inférieure		
	Alcool %	Benzène %	Eau %	Alcool %	Benzène %	Eau %
69°,0	0,04	99,66	0,3	2,7	0,3	97,0
68°,0	0,4	99,3	0,3	6,8	0,4	92,8
67°,0	1,2	98,4	0,4	11,4	0,5	88,1
66°,0	2,8	96,7	0,5	17,6	0,6	81,8
65°,5	5,2	94,1	0,7	22,0	0,7	77,3
65°,0	9,1	89,9	1,0	32,4	2,0	65,6

§ 3. **Isobare d'ébullition du système alcool-benzène.** — Les points d'ébullition sous 760 millimètres de ces mélanges sont donnés dans le tableau XXII dont je me suis servi pour construire la courbe de la figure 49. Ce système a déjà été étudié sous différentes pressions par E. F. Thayer⁽⁷⁹⁾, F. A. H. Schreinemakers⁽⁸⁰⁾, et par Dan. Tyrer⁽⁸¹⁾ sous 750 millimètres. La courbe déterminée par Schreinemakers est reproduite dans la figure 49 (points ×); elle se trouve nettement au-dessous de la mienne et d'autant plus qu'on s'approche du minimum d'ébullition. En examinant le tableau XIX, on verra que cet écart provient vraisemblablement d'une trace d'eau renfermée dans

⁽⁷⁹⁾ *Journ. of physical Chem*, t. 2, p. 382; 1898.

⁽⁸⁰⁾ *Arch. Néerlandaises* [2^e s.], t. 9, p. 287; 1904.

⁽⁸¹⁾ *Journ. of. Chem. Soc.*, t. 101, p. 1104; 1912.

TABLEAU XXII

Points d'ébullition des mélanges alcool-benzène.

Benzène %	P. E. ₇₆₀	Benzène %	P. E. ₇₆₀
100,00	80°,30	60,00	68°,20
99,00	76°,75	50,00	68°,65
98,00	74°,64	40,00	69°,37
95,00	71°,58	30,00	70°,74
90,00	69°,70	20,80	72°,20
80,00	68°,40	10,10	74°,38
70,00	68°,10	0,00	78°,30
67,5	68°,09		

l'alcool dont s'est servi Schreinemakers. En effet au voisinage de l'azéotrope la présence d'eau, en quantité si minime soit-elle, abaisse le point d'ébullition du mélange de plusieurs dixièmes de degré.

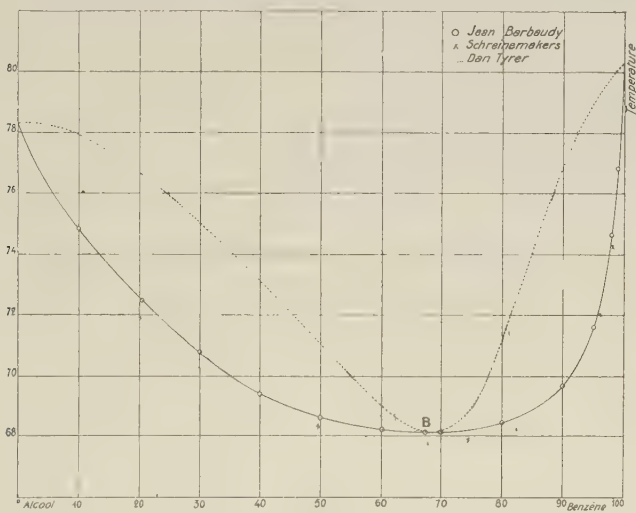


Fig. 49. — Système alcool-benzène. P = 760 millimètres.

Mes résultats s'accordent aussi assez bien avec ceux de Dan. Tyrer.

Les coordonnées de l'azéotrope sont inscrites en caractères gras dans le tableau XXII. La composition du mélange coïncide assez bien avec celles trouvées par différents auteurs.

Azéotrope. Alcool-Benzène.

Alcool %	P. E.	H _{mm}	Observateur
33,5	—	?	Thayer.
32	—	—	Ryland ⁽⁸²⁾ .
32,26	68,24	760	S. Young ⁽⁸³⁾ .
32,0	67,8	760	Schreinemakers.
31,8	67,76	750	Dan. Tyrer.
32,5	68,09	760	Jean Barbaudy.

Les expériences de S. Young, faites spécialement en vue de déterminer la composition de l'azéotrope et son point d'ébullition doivent être plus précises que les autres, qui donnent les coordonnées du mélange par interpolation des courbes d'ébullition. Par « rectification » les traces d'eau contenues dans le complexe s'éliminent dans les premières gouttes du distillat, et la température se fixe ensuite au vrai point d'ébullition de l'azéotrope. En répétant l'opération S. Young se rapproche de plus en plus de l'azéotrope et finit par l'encadrer par excès et par défaut d'un constituant.

§ 4. **Représentation graphique de l'isobare d'ébullition ternaire.**— Nous avons déjà donné (PREMIÈRE PARTIE, Chap. I, p. 51) le point d'ébullition des mélanges de benzène et d'eau. En raison des recherches très nombreuses qui ont été faites sur les points d'ébullition ⁽⁸⁴⁾, ⁽⁸⁵⁾, ⁽⁸⁶⁾, ⁽⁸⁷⁾, ⁽⁸⁸⁾, ⁽⁸⁹⁾, ⁽⁹⁰⁾, ⁽⁹¹⁾, ⁽⁹²⁾, des mélanges d'alcool éthylique et d'eau, je n'ai pas recommencé ces mesures.

Ce système présente un mélange à point d'ébullition fixe, renfermant 4,43 o/o d'eau, qui bout à 78°,15, température très voisine de celle du point d'ébullition de l'alcool absolu. Son existence est parfait-

⁽⁸²⁾ Amer. chem. Soc., t. 22, p. 384; 1899.

⁽⁸³⁾ Journ. of chem. Soc., t. 81, p. 707; 1902.

⁽⁸⁴⁾ SOREL, *Distillation et rectification industrielles*, p. 42; 1899.

⁽⁸⁵⁾ LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.* [6^e s.], t. 4, p. 521; 1902.

⁽⁸⁶⁾ NOYES et WARFEL, *Amer. Chem. Soc.*, t. 23, p. 463; 1901.

⁽⁸⁷⁾ YOUNG et FORTREY, *Journ. Chem. Soc.*, t. 81, p. 717; 1902.

⁽⁸⁸⁾ A. DOROSZEWSKY et E. POLANSKY, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 73, p. 192; 1910.

⁽⁸⁹⁾ WADE et MERRIMAN, *Journ. chem. Soc.*, t. 99, p. 997; 1911.

⁽⁹⁰⁾ MERRIMAN, *Journ. chem. Soc.*, t. 103, p. 628; 1913.

⁽⁹¹⁾ EVANS, *Indust. and. Engin. Chem.*, t. 8, p. 201; 1916.

⁽⁹²⁾ PROTOLOGO, *Atti Accad. d. Lincei* [5^e s.], t. 30, p. 421; 1921.

tement certaine d'après les travaux de Le Bel ⁽⁹³⁾, de Wresky ⁽⁹⁴⁾, et des auteurs déjà cités. C'est lui qui empêche la déshydratation totale de l'alcool aqueux par rectification sous la pression atmosphérique. Pour construire mon diagramme j'ai adopté les points d'ébullition de Noyes et Warfel ⁽⁸⁶⁾ en déplaçant légèrement leur courbe pour la

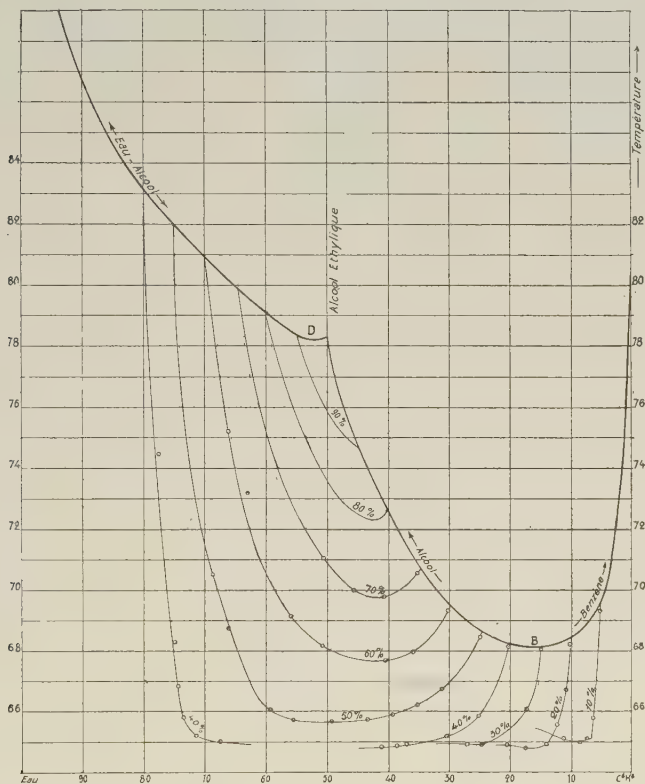


Fig. 50. — Système alcool-benzène-eau. Isobare d'ébullition de 760 millimètres.
Projection verticale.

faire passer par les points d'ébullition de l'azéotrope et de l'alcool absolu déterminés par S. Young (*loc. cit.*) ⁽⁸⁷⁾ respectivement $78^{\circ},15$ et $78^{\circ},30$.

⁽⁹³⁾ *C. R.*, t. 88, 912; 1879.

⁽⁹⁴⁾ *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 81, p. 1-30; 1912.

Projection verticale. — A l'aide des résultats contenus dans le tableau XIX (p. 106) j'ai construit les courbes d'ébullition de la figure (50). Dans celle-ci la trace du triangle des concentrations est confondue avec la base ; la surface d'ébullition est vue debout par la face eau-benzène. En arrière, on aperçoit l'axe de l'alcool. Les pourcentages inscrits sur chaque courbe sont ceux de l'alcool. On remarquera l'aplatissement de plus en plus prononcé de la surface au fur et à mesure qu'on s'approche du champ hétérogène dans lequel on

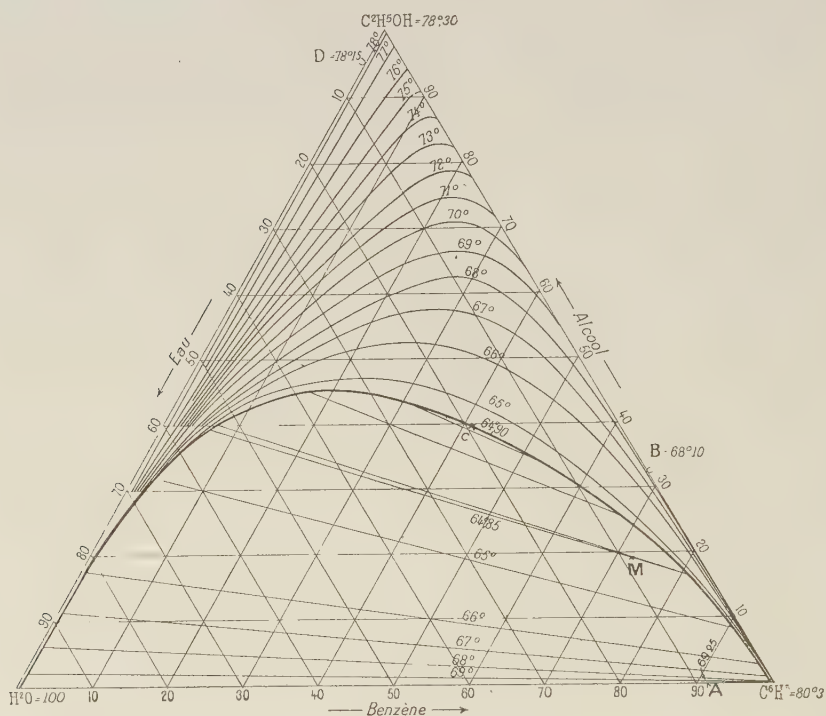


Fig. 51. — Système alcool-benzène-eau. Isobare d'ébullition de 760 millimètres. Projection horizontale.

entre pour des concentrations en alcool comprises entre 50 et 40 %. Plus la concentration de l'alcool diminue, et plus la pente des courbes s'accroît ; aussi pour les complexes pauvres en alcool nos résultats ne doivent-ils être tenus que pour approximatifs. En particulier au-dessous de 30 % d'alcool, j'ai été obligé de renoncer à toute mesure de point d'ébullition dans le champ homogène, au voisinage du côté alcool-eau.

Projection horizontale. — Sur chacune de ces courbes j'ai relevé de degré en degré, les compositions des solutions bouillant à une même température et je m'en suis servi pour construire les isothermes du diagramme de la figure (51). Dans le champ hétérogène les isothermes ont été tracées à l'aide des données des tableaux XVII et XXI. A la précision de nos expériences les solutions conjuguées voisines du point critique bouillant sous 760 millimètres ne doivent pas différer beaucoup de celles qui ont été déterminées à 65° ; il n'y a là qu'un écart de 0°,1.

Dans ce diagramme les concentrations sont évaluées en grammes de substance et rapportées à 100 grammes de solution. L'axe des températures est normal au plan du tableau. Chacune des lignes de niveau est une isotherme correspondant à la température indiquée en dessus. La courbe en trait fort est la ligne de trouble qui divise le diagramme en deux parties : les zones homogène et hétérogène. On n'oubliera pas que c'est une courbe gauche qui présente un sommet relatif C très peu marqué au point critique (voisin du point : alcool = 39 % ; benzène = 42 %).

Nous avons retrouvé sensiblement le minimum M absolu d'ébullition découvert par S. Young (*loc. cit.*) ⁽⁸³⁾ vers 64°,8 à 64°,9. Jusqu'à la température d'ébullition du complexe critique C, voisine de 64°,9, les isothermes se composent de deux droites situées de part et d'autre de la ligne critique passant par M. Les pieds de ces droites sont sur la ligne de trouble, reliés deux à deux par une branche de courbe — très voisine de la binodale — qui correspond aux mélanges homogènes bouillant à cette température. A la température critique, comprise entre 64°,85 et 64°,90, la droite de conjugaison située entre M et C s'évanouit. L'isotherme se compose d'une droite de conjugaison tracée dans l'intervalle MA, qui s'appuie sur la binodale, et dont les intersections sont reliées entre elles par une courbe du champ homogène tangente en C à la ligne de trouble.

Jusqu'à 69°,25, point d'eutexie A eau-benzène, chaque isotherme se compose d'une courbe et d'une portion rectiligne qui relie les deux solutions conjuguées bouillant à cette température sous 760 millimètres. Au-delà les isothermes s'ouvrent ; elles sont curvilignes et tout entières situées dans la région homogène. On notera que les isothermes de 68°,1 et de 78°,15 sont tangentes aux côtés du triangle aux points figuratifs des azéotropes correspondants alcool-benzène B, et alcool-eau D. Enfin, on remarquera sur le côté alcool-eau la pente très accentuée, impossible à représenter, de la surface d'ébullition.

CHAPITRE V

ISOBARE DE ROSÉE DE 760 MILLIMÈTRES

§ 1. **Généralités sur les méthodes de détermination des compositions de vapeur.** — Les problèmes posés par l'étude de la surface de rosée sont de deux sortes : 1^o On peut se proposer de déterminer le point de rosée d'une vapeur de composition donnée. De l'ensemble des résultats on déduira la surface de rosée d'une façon analogue à celle qui a servi à construire la surface d'ébullition.

2^o Mais la connaissance des surfaces de rosée et d'ébullition ne suffit pas, à elle seule, pour déterminer complètement l'équilibre du système, il y a entre chacune des deux surfaces une correspondance point par point dont l'importance est capitale pour la distillation proprement dite. Il faut donc, en outre, déterminer les relations qui existent entre les compositions du liquide et de la vapeur en équilibre. A vrai dire, ces deux problèmes, théoriquement séparés, se confondent et interfèrent en pratique à cause de la nature même des techniques employées pour déterminer les compositions de vapeur. Quelle que soit la méthode adoptée, elle revient toujours en définitive à distiller un liquide d'une paroi chaude à une paroi froide, à recueillir une vapeur et à l'analyser. Pour résoudre le premier problème, on peut porter son attention sur la température du liquide bouillant (ce sera le point de rosée de la vapeur qu'il émet) et sur la composition de la vapeur qui distille sans s'occuper de celle du liquide. Au contraire, en tenant compte de cette dernière, on résoudra simultanément les deux questions.

Mais la détermination de la correspondance entre le liquide et la vapeur est une opération beaucoup plus délicate que la mesure des points de rosée ou d'ébullition et, partant, beaucoup moins précise. Non seulement, l'on doit atteindre un véritable équilibre, mais encore il faut, pour faire un prélèvement correct de vapeur, supprimer toute cause susceptible d'en modifier la composition, c'est-à-dire : 1^o recueillir une faible quantité de vapeur peu importante par rapport à celle du liquide mis en jeu ; 2^o éviter de refroidir la vapeur et de la condenser partiellement, de la « rectifier » avant de la recueillir ; 3^o éviter l'entraînement de gouttelettes de liquide ou primage.

Si donc l'on désire résoudre les deux problèmes en une seule opération, ces conditions se contredisent mutuellement. Par exemple, si l'on veut éviter la rectification de la vapeur, il faudra nécessairement surchauffer en partie l'ébullioscope et par suite fausser les points d'ébullition et de rosée. Il nous semble donc préférable à l'égard de la précision des résultats, de diviser les difficultés en résolvant séparément les deux problèmes et de nous occuper soit de la composition de la vapeur et de son point de rosée, soit des compositions respectives du liquide et de la vapeur. Dans ce dernier cas, nous adopterons comme point de rosée de la vapeur, le point d'ébullition du liquide en équilibre avec elle, déterminé d'après nos recherches antérieures (chapitre IV).

Dans ce chapitre, nous rapporterons tous nos résultats, quelle que soit la méthode expérimentale employée pour les obtenir, et nous les discuterons uniquement dans le but d'établir la surface de rosée. L'étude de la correspondance entre les deux surfaces fera l'objet du chapitre suivant.

§ 2. **Méthode de condensation partielle.** — Dans la région où la vapeur est saturée par rapport à deux phases liquides, la variance est :

$$V = n + 2 - \varphi = 3 + 2 - 3 = 2.$$

Le système est invariant à pression et température constantes, comme un système binaire. Entre le point critique alcool-benzène-eau ($64^0,9$) et le point d'eutexie eau-benzène $69^0,25$, il n'existe, à chaque température sous 760 millimètres, qu'une vapeur en équilibre avec les deux solutions conjuguées. Par conséquent, les points figuratifs des compositions de vapeur décrivent dans cette région une courbe de la surface de rosée qui s'appuie au point A, eutectique eau-benzène, et passe par le point d'ébullition fixe M du mélange ternaire.

N'ayant à chaque température qu'une composition de vapeur à déterminer, j'ai songé à utiliser la méthode de condensation partielle décrite dans la PREMIÈRE PARTIE, chapitre premier, pages 41 et suiv., figure (23). J'injectais la vapeur du mélange à point d'ébullition fixe alcool-benzène-eau dans du benzène chaud contenu dans le ballon C ; la vapeur était ensuite partiellement condensée dans le thermostat T. Les résultats furent très irréguliers, la vapeur entrant dans le thermostat n'était sans doute pas saturée par rapport aux deux phases liquides. Son point figuratif se trouvait bien sur la surface de rosée, mais en dehors de la ligne d'eutexie.

J'ai un peu amélioré la méthode en supprimant les parties A, B, C,

de l'appareil (*fig. 23*), et en envoyant directement au thermostat T la vapeur émise par un complexe hétérogène bouillant situé dans la région *M-benzène-eau* (*fig. 51*) et contenu dans une fiole conique remplaçant le ballon C. Ici encore la saturation laissait à désirer.

J'ai alors introduit dans le complexe, par l'intermédiaire d'un joint à mercure, un agitateur tournant à 500-600 t. m., 750 grammes de mélange étaient renfermés dans une fiole conique de 1.000 centimètres cubes, munie de l'agitateur, d'un thermomètre et relié au thermostat T. Dans chaque cas, je distillais environ 100 grammes de mélange en suivant minute par minute les températures à l'entrée et à la sortie du thermostat. L'écart entre ces températures augmentait pendant le cours de l'expérience. Malgré cela, nous devons obtenir une vapeur de composition constante. La vitesse de coulage variait entre 1 gramme et 1 gr. 5 par minute. Cette méthode nous donna satisfaction.

§ 3. **Analyse des distillats. Résultats.** — Les distillats sont hétérogènes, on ne peut prendre immédiatement ni leur indice, ni leur densité. Pour les analyser, j'ai utilisé deux méthodes :

1^o Dans un entonnoir à brome de 60 centimètres cubes, on recueille à peu près 45 grammes de distillat ; après décantation, les deux couches sont pesées successivement, puis analysées par détermination de leur indice et de leur densité. Voir DEUXIÈME PARTIE, chap. II, § 5, p. 91. On a tous les éléments pour calculer la composition globale du distillat, c'est-à-dire de la vapeur.

2^o On recueille environ 25 grammes de distillat dans un flacon taré, bouché à l'émeri. Après pesée, le complexe est rendu homogène par addition d'une quantité connue d'alcool absolu. Le liquide obtenu est ensuite analysé comme plus haut. Dans le calcul de la composition de la vapeur, on tient compte de la quantité d'alcool absolu ajouté.

Afin d'éviter les erreurs d'analyse, j'ai employé concurremment les deux méthodes en les alternant pour la détermination d'un même point. Les résultats de ces mesures sont reproduits dans le tableau XXIII :

Dans ce tableau P. R.₇₆₀ est le point de rosée, la température des vapeurs à la sortie du thermostat ; P. E.₇₆₀ est la température des vapeurs à l'entrée du thermostat. Pour les expériences 1-4 nous avons pris la moyenne de chaque détermination en éliminant les analyses marquées *. Les écarts observés dans la détermination d'un même point doivent provenir de la difficulté de faire les prises de distillat hétérogène sans qu'il reste une goutte d'une des couches adhérente au réfrigérant, puis d'analyser cette émulsion. Elles viennent peut-être aussi de la difficulté d'avoir une vapeur parfaitement saturée à l'entrée du thermostat.

Dans l'expérience 5 la vapeur correspondait à un liquide du champ homogène; elle doit donc décrire une portion de l'isotherme de 66°,

TABLEAU XXIII

Composition des vapeurs sous 760 mm.

No	Alcool %	Benzène %	Eau %	P. R. 760	P. E. 760
1	9,74 *	82,79 *	7,47 *	67°,00	67°,0
	8,52	84,21	7,27	67°,00	67°,2
	8,45	84,05	7,40	67°,00	67°,4
	8,12	84,16	7,72	67°,00	67°,6
	8,36	84,17	7,47	67°,00	
2	8,26	84,08	7,66	67°,00	67°,5
	8,53	84,03	7,44	67°,00	67°,8
	8,52	84,06	7,42	67°,00	67°,9
	8,27	83,96	7,77	67°,00	68°,5
	8,40	84,04	7,56	67°,00	
3	12,00 *	79,66 *	8,34 *	66°,00	66°,2
	12,04	79,67	7,39	66°,00	66°,4
	12,53	79,83	7,64	66°,00	66°,7
	12,87	80,00	7,13	66°,00	66°,9
	12,78	79,83	7,39	66°,00	
4	12,39	80,40	7,21	66°,00	66°,8
	12,53	79,99	7,48	66°,00	67°,1
	12,26	80,74	7,00	66°,00	67°,3
	12,65	79,87	7,48	66°,00	67°,6
	12,45	80,25	7,30	66°,00	
5	25,76	69,29	4,95	66°,00	67°,9
	26,17	68,51	5,32	66°,00	68°,6
	26,90	68,25	4,85	66°,00	70°,3
	27,65	66,73	5,62	66°,00	71°
	25,95	67,41	6,54	66°,00	72°,5

c'est pourquoi je n'ai pas pris la moyenne des compositions de vapeur. L'évolution du point figuratif de la vapeur est assez régulière.

§ 4. Détermination des courbes de distillation. — I. — Dans le champ homogène, j'ai préféré ne pas utiliser la méthode de condensation à cause de la longueur des mesures et parce qu'elle ne fournit plus la correspondance liquide-vapeur de l'équilibre [P. T.]

monovariant. J'ai été aussi contraint de l'abandonner dans le champ hétérogène pour les solutions conjuguées comprises entre le minimum M et le point critique C. La chute de température était trop faible dans cet intervalle pour que je puisse être assuré de la saturation de la vapeur à l'entrée du thermostat.

La méthode qui consiste à distiller une partie aliquote d'un liquide contenu dans un ébullioscope fournit des résultats plus nombreux et plus rapides. Elle est tout indiquée pour déterminer, dans une première étude, l'allure de la surface. Mais, comme nous l'avons fait remarquer au paragraphe I, elle ne peut donner que des points de rosée erronés, aussi adopterons-nous pour ceux-ci les températures déduites des points d'ébullition déterminés au chapitre IV.

La figure (52) représente l'appareil que j'ai employé. C'est un ébullioscope en verre « Pyrex » d'environ 1 litre de capacité, muni d'un agitateur hélicoïdal en laiton recouvert de toile de cuivre, chauffé comme d'habitude en un point du fond, et mis à l'abri des courants d'air par une enceinte en carton d'amiante.

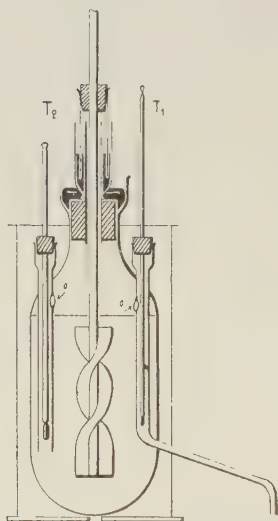


Fig. 52. — Ebullioscope en verre « Pyrex ». Echelle 1/8 grandeur nature.

Dans cet appareil, pour éviter toute condensation partielle, la vapeur était obligée de retraverser le liquide bouillant, en circulant dans le tube qui contenait le thermomètre T_1 . Le thermomètre T_2 permettait de prendre la température du liquide. Ces deux thermomètres, gradués en $1/10^\circ$ de degré, étaient lus de minute en minute pendant les prises de distillat.

Les analyses étaient effectuées comme il a été indiqué au paragraphe 2. Le tableau XXIV reproduit les résultats de mes mesures.

Dans ces expériences, la composition de la vapeur se modifiait si peu pour une variation même notable de la composition du liquide (n° 7) que nous avons, malgré tout, pris la moyenne des analyses pour déterminer chaque point de la courbe d'eutexie. Le fonctionnement de l'ébullioscope ne laissait rien à désirer, mais il avait l'inconvénient d'être très fragile. Après chacune des deux distillations, le verre se fêla autour de la tubulure T_1 , pendant le refroidissement ; à la deuxième

TABLEAU XXIV

Courbes de distillation sous 760 mm.

N°	Distillat				Liquide			
	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	T.	T.	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0
6	18,97	74,45	6,58	64,72	65,3	20,09	69,61	10,30
	19,50	74,06	6,54	64,81	65,3	20,12	69,47	10,42
	19,20	74,40	6,40	64,81	65,3	20,19	69,26	10,55
	19,10	74,38	6,62	64,78	65,3	20,23	69,04	10,73
	19,36	73,85	6,79	64,72	65,1	20,31	68,69	11,00
	19,25	74,11	6,54	64,72	65,3	20,41	68,10	11,49
	19,22	74,20	6,58	64,76				
				Résidu =		20,57	67,77	11,66
7	19,83	73,69	6,48	64,77	65,2	24,9	65,0	10,1
	19,55	73,87	6,58	64,77	65,2	25,2	64,7	10,1
	19,83	73,63	6,54	64,80	65,2	25,3	64,5	10,2
	19,87	73,51	6,62	64,77	65,2	25,4	64,3	10,3
	20,00	73,62	6,38	64,70	65,2	25,6	64,0	10,4
	19,77	73,50	6,73	64,73	65,2	25,7	63,8	10,5
	19,46	73,99	6,55	64,76	65,3	26,2	63,0	10,8
	19,95	73,62	6,43	64,76	65,3	27,1	61,5	11,4
	20,05	73,48	6,47	64,76	65,3	27,3	61,2	11,5
	19,81	73,66	6,53	64,76		27,5	60,9	11,6
				Résidu =		27,75	60,83	21,42

réparation, l'ouvrier mit l'appareil définitivement hors d'usage. Les verriers avaient de grandes difficultés techniques pour réaliser la double soudure du tube de dégagement contenant le thermomètre T_1 , aussi ai-je dû envisager de construire en cuivre un nouvel ébullioscope.

§ 5. **Détermination des courbes de distillation II.** — Malgré les résultats satisfaisants donnés par l'appareil en « Pyrex », je craignais toujours la condensation partielle de la vapeur. C'est pourquoi j'ai plongé mon ébullioscope en cuivre dans un grand bain d'eau de 8 litres (*fig. 53*), soigneusement calorifugé avec du drap et du carton d'amiante, dont la température était contrôlée par un régulateur à mercure-toluène. Un agitateur hélicoïdal A tournant à 1.500 t. : m.

pompait la couche inférieure et la déversait au-dessus de la couche supérieure. L'axe de cet agitateur passait par un joint à mercure B,

servant aussi de palier et fixé par un écrou sur l'appareil. Pour éviter l'attaque du cuivre par le mercure, cette pièce B était en fer.

L'appareil porte quatre tubulures : le tube C renferme le thermomètre T_2 , qui permet de prendre la température du liquide ; le tube D renferme le thermomètre T_1 , il permet en outre de faire les prélèvements de vapeur. Pendant le réglage, ce tube est fermé par un deuxième tube E rentrant dans le premier D ; tous deux portent une ouverture à la même hauteur. En tournant E d'un demi-tour, on arrête le dégagement de vapeur. La tubulure F, munie d'un robinet, porte un réfrigérant ascendant qu'on utilise pour régler l'appareil. Pendant les prises, le robinet E est ouvert tandis que F est fermé. Enfin, une dernière tubulure, non dessinée sur la figure, permet d'introduire une spirale de nikhrome, traversée par le courant d'une batterie de 4 volts,

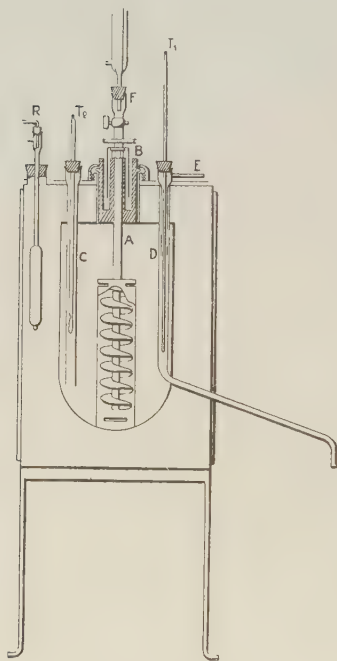
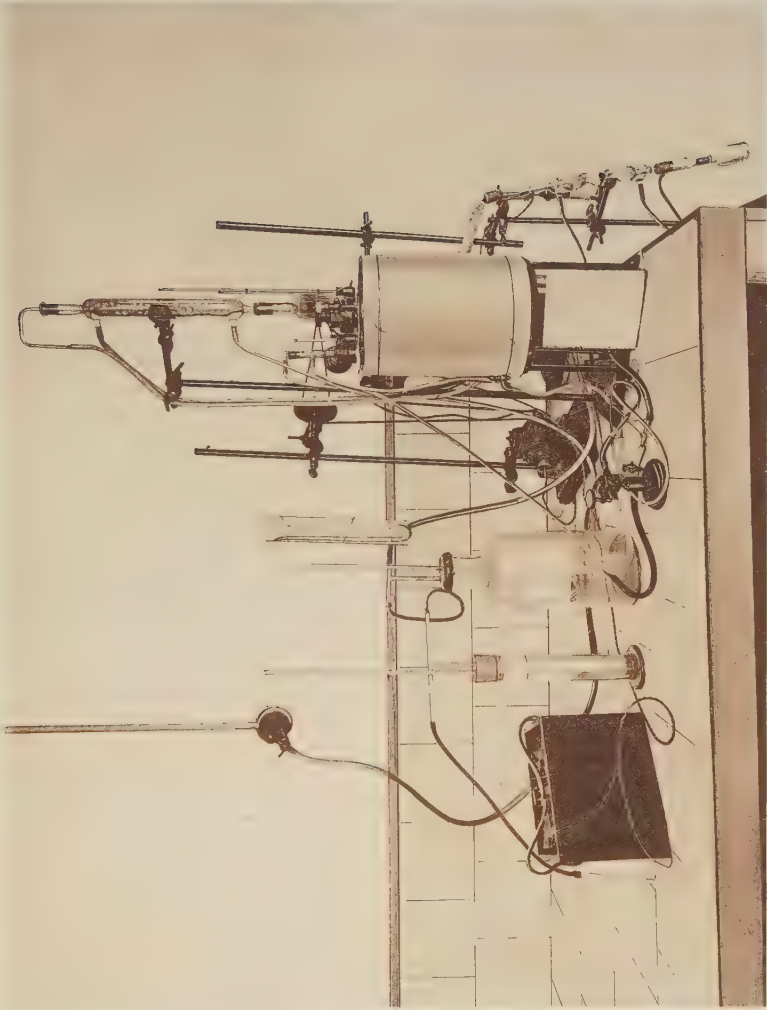


Fig. 53. — Ebullioscope en cuivre.
1/8 grandeur nature.

qui, en produisant une surchauffe locale, favorise l'ébullition.

L'ébullioscope renfermait environ 1.500 centimètres cubes du mélange, exactement 1.300 grammes, dont on distillait au plus 100 grammes par fraction d'environ 10 grammes dans la majorité des cas. Dans les expériences 13 et 14, j'ai distillé 265 à 290 grammes de mélange par fraction de 35 à 40 grammes afin de me rendre compte du déplacement du point figuratif du liquide pendant l'opération. L'appareil était vidé par siphonnage et séché par un courant d'air chaud après chaque mesure. La figure (54) représente l'ensemble de l'installation avec le réfrigérant, le manostat, le moteur de l'agitateur et les différents organes de réglage.

Dans cet appareil, la température ne peut être définie qu'à 0°,5 près, la surchauffe inévitable provient de ce que la température est imposée par le bain d'eau. Mais dans ces expériences nous cherchions beau-



IMP. CAYLA FRÈRES, PARIS.

FIG. 54. APPAREIL POUR LA DÉTERMINATION DES COMPOSITIONS DE VAPEUR.

coup plus à déterminer la correspondance liquide-vapeur qu'à déterminer les points d'ébullition des liquides, ceux-ci étant déjà connus par nos recherches du chapitre IV. A cause de l'emploi du cuivre dans la construction de notre appareil, la température du liquide sera assez uniforme, *il est clair que toute condensation partielle est impossible*. Le primage du liquide bouillant, c'est-à-dire l'entraînement de gouttelettes par la vapeur est la seule cause d'erreur susceptible de fausser nos déterminations.

Le tableau XXV renferme les résultats de nos mesures.

TABLEAU XXV

Courbes de distillation sous 760 mm.

No	Distillat			Liquide			P. E.
	Alcool °/o	Benzène °/o	Eau °/o	Alcool °/o	Benzène °/o	Eau °/o	
8				63	10	27	70,5
	37,0	54,4	8,6	63,3	9,5	27,2	70,8
	38,3	52,7	9,0	64,0	8,2 ₅	27,7 ₅	71,5
	40,2	50,6	9,2	64,2	7,9	27,9	72,0
9				38	42	20	65,0
	20,5	72,8	6,7	38,3	41,5	20,2	65,0
	20,8	72,5	6,7	38,6	40,9	20,5	65,0
10				66,5	5	28,5	75,0
	51,5	36,0	12,5	66,7	4,6	28,7	75,0
	53,0	33,5	13,5	66,9	4,3 ₅	28,7 ₅	75,5
	53,4	33,3	13,3	67,0	4,1	28,9	75,5
	59,2	26,2	14,6	67,3	3,4	29,3	76,0
	60,7	25,5	13,8	67,3 ₄	3,3 ₆	29,3	76,0
	62,0	23,6	14,4	67,3 ₆	3,2 ₄	29,4	76,0

TABLEAU XXV (*suite*).

N°	Distillat			Liquide			P. E.
	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	
11	20,8		6,7	45,0	10,0	45,0	66,5
		72,5		45,3	9,3	45,4	67,0
	22,9		7,1	45,5	8,9	45,6	67,5
	23,0	70,0	7,1	45,7	8,4	45,9	68,0
	24,5	69,8	7,6	46,1	7,0	46,9	69,0
	25,2	67,9	8,3	46,3	6,4	47,3	69,5
	28,3	66,5	8,5	46,5	5,9	47,6	70,0
		63,2					
	29,9	61,0	9,1	46,6	5,5	47,9	70,5
	32,6	57,3	10,1	46,7	5,0	48,3	70,8
12				44,4	5,0	50,6	70,5
	27,5	63,4	9,1	44,5	4,4	51,1	71,0
	29,1	61,8	9,1	44,7	4,0	51,3	71,5
	31,8	58,4	9,8	44,8	3,6	51,6	72,0
	34,8	54,0	11,2	44,9	3,1	52,0	72,5
	37,6	50,2	12,2	45,0	2,8	52,2	73,0
	40,8	46,7	12,5	45,1	2,4	52,5	73,5
	44,9	40,7	14,4	45,1	2,1	52,8	74,5
	49,2	35,4	15,4	44,9	1,7	53,4	75,5
	53,6	29,5	16,9	44,8	1,4	53,8	76,0
	57,3	26,7	16,0	44,7	1,2	54,1	76,2
				44,5	1,3	54,2	—
	Résidu (Analyse directe) =						

TABLEAU XXV (*suite et fin*).

N°	Distillat			Liquide			P. E.
	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	Alcool 0/0	Benzène 0/0	Eau 0/0	
13	75,1	20,9	4,0	90,0	5,7 ₆	4,2 ₄	75,5
	76,3	19,6	4,1	90,3	5,5	4,2	75,7
	78,1	17,8	4,2	90,7	5,0	4,3	76,0
	79,6	16,2	4,2	91,4	4,4	4,2	76,0
	80,9	14,9	4,2	91,7	4,1	4,2	76,5
	82,0	13,8	4,2	92,0	3,8	4,2	76,5
				92,3	3,4	4,3	76,5
	83,3	12,4	4,3				
	84,2	11,5	4,3	92,6	3,1	4,3	76,7
				92,7	3,0	4,3	77,0
	Résidu (Analyse directe) =			92,4	3,0	4,6	—
14	25,6	70,4	4,0	28,9 ₈	68,8	2,2 ₂	66,0
	25,8	70,3	3,9	29,0	68,8	2,2	66,0
	26,0	70,2	3,8	29,1	68,8	2,1	66,1
	26,3	69,9	3,6	29,2	68,7	2,1	66,1
	26,5	70,0	3,5	29,4	68,7	1,9	66,2
	26,6	69,9	3,5	29,5	68,6	1,9	66,2
	26,8	69,8	3,4	29,6	68,6	1,8	66,2
				29,7	68,5	1,8	66,3
	Résidu (Analyse directe) =			29,7	68,7	1,6	—

Dans les expériences des tableaux XXIV et XXV les distillats seuls furent analysés. Connaissant la masse et la composition du liquide initial ainsi que le poids et la composition de chaque fraction, j'en ai déduit les compositions du résidu à chaque stade de la distillation ; nous donnons ainsi la composition du liquide avant et après la prise de chaque fraction, c'est pour cela que les lignes alternent dans le tableau. Enfin, en comparant la composition ainsi calculée du résidu final de l'expérience avec la composition trouvée par l'analyse directe (exp. 6, 7, 12, 13, 14), on verra que la concordance est assez satisfaisante malgré les erreurs d'analyses qui doivent s'accumuler d'autant plus que les fractions sont plus nombreuses.

§ 6. **Représentation de la surface de rosée.** — En réunissant les résultats obtenus par ces différentes méthodes, nous allons construire les isothermes de rosée :

Systèmes binaires. — La courbe de rosée des mélanges d'eau et de benzène se calculera à l'aide de la théorie exposée dans l'INTRODUCTION (§ 2, p. 4, fig. 2).

Pour la construction de la courbe de rosée du système eau-alcool, j'ai utilisé les tables détaillées que E. Hausbrand ⁽⁹⁵⁾ a calculées à l'aide des mesures de Bergström.

Pour le système alcool éthylique-benzène, je me suis servi des expériences de Dan. Tyrer (*loc. cit.*) ⁽⁸¹⁾. Cet auteur a déterminé l'isobare de rosée de 750 millimètres ; j'ai admis arbitrairement qu'une variation de pression de 10 millimètres ne modifierait pas la correspondance liquide-vapeur. Malgré cette hypothèse, on peut croire que l'erreur ainsi commise ne doit pas dépasser celles qui affectent nos déterminations de compositions de vapeur pour les mélanges ternaires. Cette correspondance étant admise, j'ai pris pour point de rosée de la vapeur, le point d'ébullition du liquide conjugué déterminé d'après nos expériences.

Sur la figure 49 (p. 111) la courbe de rosée est représentée en pointillé.

Système ternaire. — Les mesures des tableaux XXIII et XXIV nous donnent directement quelques points de la surface de rosée. A l'aide des courbes de distillation du tableau XXV j'ai tracé, sur des diagrammes partiels d'ébullition construits à très grande échelle (fig. 51), les courbes de résidu de chaque distillation. J'en ai déduit les compo-

⁽⁹⁵⁾ *Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillier-Apparate*, 4^e éd., p. 162-168, Julius Springer, éd., Berlin, 1921.

sitions des liquides bouillants à différentes températures de degré en degré sous 760 millimètres (1^{er} réseau).

Ensuite, j'ai admis que la composition des distillats du tableau XXV était identique à celle de la vapeur en équilibre avec le résidu liquide au *début* du fractionnement. J'ai tracé pour chaque expérience les courbes donnant les concentrations de deux constituants dans les fractions du distillat en fonction de la concentration d'un constituant du résidu (2^e réseau). Il m'a alors suffi de relever dans le réseau les compositions des vapeurs correspondant aux liquides du premier réseau pour avoir les coordonnées des points figuratifs des isothermes.

Les résultats de ce calcul sont renfermés dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

Correspondance liquide/vapeur sous 760 mm.

No	P. E.	Vapeur			Liquide		
		Alcool °/o	Benzène °/o	Eau °/o	Alcool °/o	Benzène °/o	Eau °/o
1	67,0	8,36 8,40	84,17 84,04	7,47 7,56	Hétérogène. Voir les solutions conjuguées, TABLEAU XXI, p. 110.		
2	66,0	12,78 12,45	79,83 80,25	7,39 7,30			
3	64,85	18,5	74,1	7,4	Sydney Young (<i>loc. cit.</i> , ⁸³)		
4	66,00	25,0	70,7	4,3	28,7	68,9	2,4
5	—	25,8	69,3	4,9	—	—	—
6	—	26,2	68,5	5,3	—	—	—
7	—	26,9	68,25	4,85	—	—	—
8	—	27,7	66,7	5,6	—	—	—
9	—	26,0	67,5	6,5	—	—	—
10	66,10	25,7	70,4	3,9	29,1	68,8	2,1
11	66,20	26,4	70,0	3,6	29,4 ₅	68,6 ₅	1,9
12	66,30	26,9	69,8	3,3	29,8	68,5	1,7
13	67,0	21,5	71,7 ⁵	6,7 ⁵	45,3	9,2 ₅	45,4 ₅
14	68,0	23,3	69,3	7,4	45,8	8,2	45,0
15	69,0	24,6	67,6	7,8	46,1	6,9	46,0

TABLEAU XXVI (suite et fin).

N ^o	P. E.	Vapeur			Liquide		
		Alcool °/o	Benzène °/o	Eau °/o	Alcool °/o	Benzène °/o	Eau °/o
16	70,0	27,7	63,6	8,7	46,5	5,9	47,6
17	—	25,1	66,7	8,2	44,4	5,2	50,4
18	71,0	28,0	63,1	8,9	44,6	4,3	51,1
19	—	35,5	53,2	11,3	46,7	4,8	48,5
20	—	37,3	54,0	8,7	63,3	9,5	27,2
21	72,0	31,5	58,4	10,1	44,8	3,6	51,6
22	—	40,8	50	9,2	64,2	7,8	28,0
23	73,0	36,5	52,8	11,6	45,0	2,9	52,1
24	74,0	43,9	48,6	13,5	45,1	2,3	52,6
25	75,0	48,4	36,3	15,3	45,0	1,8	53,2
26	—	50,4	37,6	12,0	66,5	5,0	28,5
27	75,6	64,5	21,6	3,9	90,0	5,8	4,2
28	76,0	66,7	19,2	4,1	90,9	4,9	4,2
29	—	59,2	27,9	13,9	67,2	3,6	29,2
30	—	54,3	28,8	16,9	44,7	1,9	53,4
31	76,5	80,9	14,9	4,2	92,0	3,8	4,2
32	77,0	86,8	88,9	4,3	93,0	2,6	4,4

Diagramme. — Le tableau XXVI nous a servi pour construire la figure (55), projection de la surface de rosée sur le triangle des concentrations. Les concentrations de chaque constituant sont évaluées en grammes et rapportées à 100 grammes du mélange. Les lettres ont les mêmes significations que dans la figure (51). Chacune des lignes de niveau est une isotherme se rapportant à la température inscrite dans la concavité de la courbe.

La surface présente une sorte de cavité entourant le minimum M. A partir de ce point, elle se relève rapidement sur le côté benzène; sur le versant qui lui fait face, sa pente est encore bien plus accusée, la surface est presque verticale. Du point A au point M, il existe une sorte de sillon profond, lieu de points figuratifs des vapeurs en équi-

libre avec deux phases liquides. Cette espèce de thalweg se prolonge un peu au delà du point M en allant vers le sommet alcool et s'évanouit vers $64^{\circ},90$. Les deux branches de l'isotherme de $69^{\circ},25$ viennent se couper au point d'eutexie A du système eau-benzène.

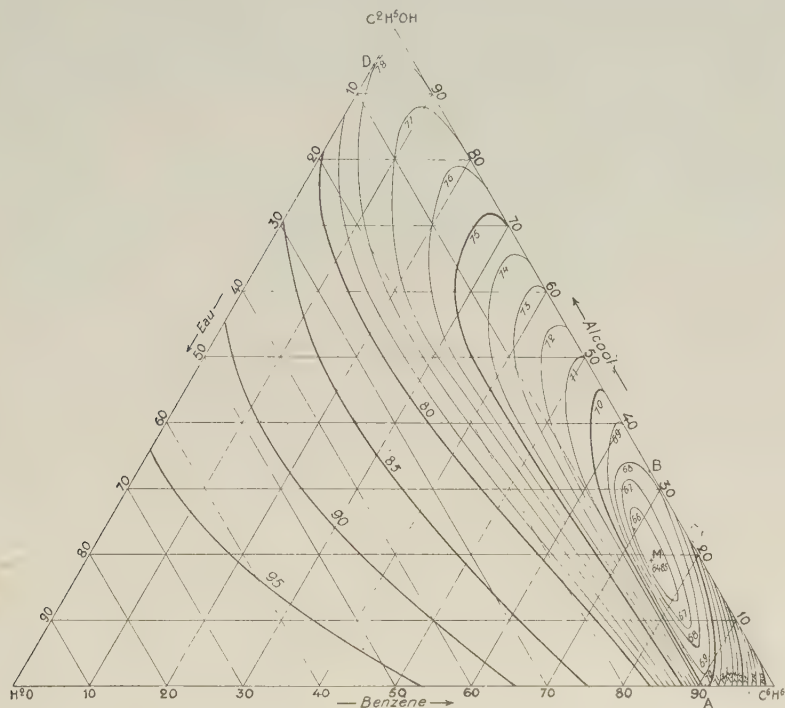


Fig. 55. — Système alcool-benzène-eau. Isobare de rosée de 760 millimètres.

Les isothermes de $68^{\circ},10$ et $78^{\circ},15$ sont tangentes aux côtés du triangle, en B et D points figuratifs des azéotropes respectifs des systèmes alcool-benzène et alcool-eau.

Au-dessus de $78^{\circ},15$ la surface ne présente plus de singularités, elle monte régulièrement jusqu'au point d'ébullition de l'eau.

CHAPITRE VI

I. — DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE AVEC LA TEMPÉRATURE

§ 1. **La correspondance liquide-vapeur dans le champ hétérogène.** — Lorsqu'on ajoute de l'alcool éthylique à un mélange bouillant de benzène et d'eau, le point d'ébullition du système s'abaisse. Il en résulte que le *mélange réduit* (voir INTRODUCTION, *fig. 15 b*, p. 26) doit être moins riche en alcool que la vapeur. C'est bien ce que nous avons observé : si l'on trace sur le diagramme de la figure (51), la courbe d'eutexie entre le point A et le point M, on notera qu'à chaque température le point figuratif de la vapeur est constamment *au-dessus* de la droite de conjugaison qui lui correspond (expériences 1, 2, 3 et 4, TABLEAU XXIII, p. 119).

Au delà du point M, lorsqu'on continue à ajouter de l'alcool en se déplaçant sur le point critique, l'expérience (nos 6, 7, TABLEAU XXIV ; n° 9, TABLEAU XXV) montre que la vapeur est *moins* riche en alcool que les couches liquides conjuguées. Plus exactement le point figuratif de la vapeur est *au-dessous* de la droite de conjugaison qui lui correspond. Dans tous les cas le point figuratif de la vapeur est entre la droite de conjugaison correspondante et le minimum M.

Le point d'ébullition du mélange critique C est légèrement supérieur à celui du minimum M. L'écart entre les températures des points C et M (Expériences 22, 23, TABLEAU XX, p. 109) n'atteint pas 0°,05, il est de l'ordre des erreurs d'expérience, j'ai pu mettre en évidence son sens, non sa grandeur. Mais par analogie avec la règle relative au mélange réduit, puisque la vapeur est moins riche en alcool que le complexe une addition d'alcool doit élever le point d'ébullition. En outre, le point M étant un minimum absolu pour le diagramme, toutes les lignes tracées sur les deux surfaces doivent s'élever à partir de M. Il en sera de même pour la courbe d'eutexie AME et la courbe AMC tracée sur la surface d'ébullition. Dans la suite de ce travail j'ai admis que 64°,9 était le point d'ébullition du mélange critique.

La figure (56) représente ces deux courbes ; nous avons porté en ordonnées les températures (point d'ébullition ou point de rosée), en abscisses les concentrations de l'alcool dans la phase vapeur, ou dans

le complexe liquide (assimilé à un mélange réduit). Cette coupe des deux surfaces est très analogue au diagramme de distillation d'un mélange binaire à point d'ébullition minimum. Si nous nous référons à notre définition de l'azéotropisme (p. 15), le mélange M n'en présente pas simultanément les deux caractères et comme tel *ne pourra pas être appelé azéotrope*. Sans doute y a-t-il bien contact ⁽⁹⁶⁾ de la nappe de rosée et de la nappe d'ébullition, mais au minimum nous avons trois phases en présence et une réaction d'eutexie tout à fait nette :



où les liquides 1 et 2 sont les deux solutions conjuguées à cette température. De sorte qu'on peut considérer le minimum M comme une singularité de la ligne d'eutexie.

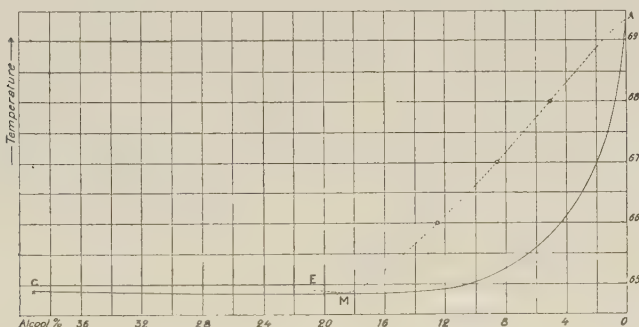


Fig. 56. — Système alcool-benzène-eau. Distillation des mélanges hétérogènes.

Il est impossible de reproduire les vapeurs plus riches ou moins riches que M en alcool par un simple mélange des solutions conjuguées en équilibres avec elles. Seule la vapeur M peut être obtenue en mélangeant les deux couches conjuguées dans un rapport convenable. Toutes les vapeurs comprises entre A et M peuvent être consi-

⁽⁹⁶⁾ Si nous connaissions plus complètement l'isobare de rosée au voisinage de la ligne AME, nous apercevriions très probablement cette ligne comme une arête de la surface. C'est celle-ci qui vient toucher la surface d'ébullition au point M. Les autres courbes tracées sur la nappe de rosée et passant en M, doivent présenter à cet endroit un point de rebroussement d'autant plus marqué que l'orientation générale de la courbe s'écarte davantage de la direction de l'arête AME.

Pour étudier complètement la nature de ce contact il faudrait pouvoir comparer les indicatrices des deux surfaces au point M.

dérées comme congruentes par rapport à l'alcool, c'est-à-dire qu'on peut les reproduire en ajoutant une quantité déterminée d'alcool à un mélange en proportion convenable des deux solutions conjuguées.

§ 2. Correspondance entre les isothermes de rosée et d'ébullition avec la température. — Sous la pression de 760 millimètres de mercure, aux températures inférieures à $64^{\circ},85$, le système est tout entier à l'état liquide.

Le champ vapeur apparaît à la température de $64^{\circ},85$, il est réduit au point M. Sur la figure (57), on aperçoit la trace de la surface de trouble qui divise le triangle en deux régions de liquides : le champ homogène et le champ hétérogène ; l_1 et l_2 sont les deux couches conjuguées en équilibre avec la vapeur M.

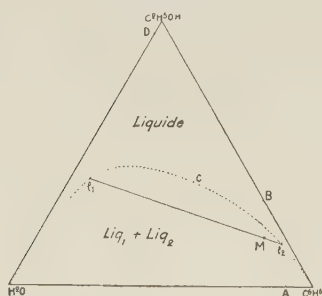


Fig. 57. — Isotherme de $64^{\circ},85$.

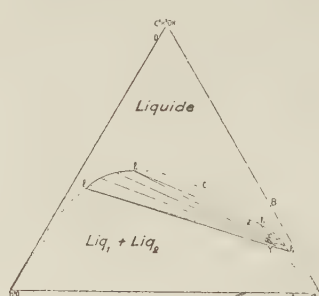


Fig. 58. — Isotherme de $64^{\circ},87$.

SYSTÈME ALCOOL ÉTHYLIQUE-BENZÈNE-EAU.

A la température de $64^{\circ},87$ (fig. 58) le champ vapeur est réduit au petit ovale $\gamma\gamma'$. Les points γ et γ' sont sur la ligne d'eutexie. Quatre champs hétérogènes, où la phase vapeur fait partie du complexe ont pris naissance. Le champ I ($l_1l_2\gamma$) qui renferme les points figuratifs de tous les systèmes formés d'un complexe de deux couches l_1 et l_2 en équilibre avec la vapeur γ . Le champ II (l'_1, l'_2, γ') qui renferme les systèmes formés d'un complexe des couches l'_1 et l'_2 en équilibre avec la vapeur γ' . Le champ III ($l_1l'_1\gamma\gamma'$) qui renferme les systèmes formés d'un seul liquide L_1 (point figuratif sur $l_1l'_1$) en équilibre avec une vapeur représentée par un point de la courbe $\gamma\gamma'$. Le champ IV ($l_2l'_2\gamma\gamma'$) qui renferme les systèmes formés d'un seul liquide L_2 (point figuratif sur la ligne d'ébullition $l_2l'_2$) en équilibre avec une vapeur de la courbe $\gamma\gamma'$.

Tant que le prolongement de la droite joignant le sommet benzène au point γ coupe entre l_1 et l_2 la droite l_1l_2 , la vapeur γ reste con-

gruente par rapport au benzène et à ses solutions conjuguées. C'est-à-dire qu'on peut la reproduire en additionnant de benzène le complexe d des solutions conjuguées l_1 et l_2 . Quand la température s'élève les points l_1 et l_2 se rapprochent tous deux du point critique et il arrive que la droite $d\gamma$ tombe en dehors du triangle $l_1l_2\gamma$. A partir de ce moment la vapeur γ est incongruente par rapport à ses solutions conjuguées.

Quand la température atteint le point d'ébullition du mélange critique C (environ $64^{\circ},90$) le triangle $l_1l_2\gamma$ est réduit aux deux droites $l_1\gamma$ et $l_2\gamma$ confondues avec la droite $C\gamma$ (*fig. 59*). Le champ I a complètement disparu ; les champs III et IV ne forment plus qu'un seul et même champ hétérogène. L'isotherme d'ébullition $l'_1Cl'_2$ est tangente à la courbe de trouble au point C. Tous ses points représentent un

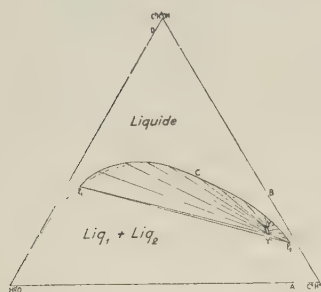


Fig. 59. — Isotherme de $64^{\circ},90$.

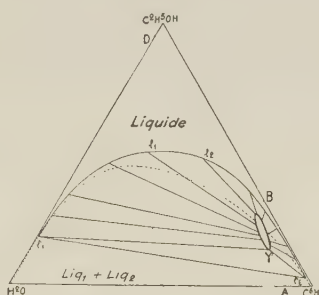


Fig. 60. — Isotherme de 66° .

SYSTÈME ALCOOL ÉTHYLIQUE-BENZÈNE-EAU

seul liquide en équilibre avec une vapeur de la courbe $\gamma\gamma'$. Seuls les mélanges compris à l'intérieur du triangle $l'_1l'_2\gamma'$ représentent des complexes des solutions conjuguées en équilibre avec la vapeur γ' .

En élevant un peu la température vers 66° le champ vapeur s'agrandit beaucoup (*fig. 60*). Les solutions l'_1 et l'_2 émettent seules la vapeur γ . Toute la portion $l'_1l'_2l'_2$ de l'isotherme d'ébullition est relative à des mélanges homogènes.

A la température de $68^{\circ},10$ les isothermes d'ébullition et de rosée viennent se toucher au point B figuratif de l'azéotrope alcool-benzène (*fig. 61*). Dans le champ vapeur on aperçoit en pointillé la trace de la surface de trouble. Les points figuratifs des vapeurs situées entre cette ligne et le point B fournissent par condensation un distillat homogène à $64^{\circ},85$. Quelques-uns de ces distillats, les plus proches de la ligne de trouble deviennent hétérogènes par refroidissement à la température ambiante. Les points figuratifs des vapeurs situés sur la portion

de l'isotherme de rosée comprise entre la courbe de trouble et le point γ' fournissent un distillat qui est hétérogène dès le point de rosée de la vapeur qui lui a donné naissance.

En élevant la température T ($68^{\circ},10 < T < 69^{\circ},25$) les isothermes de rosée et d'ébullition s'ouvrent en s'écartant l'une de l'autre ainsi que du point B (fig. 62). Nous avons alors deux champs $l_1 l_1' \gamma' \alpha$ et

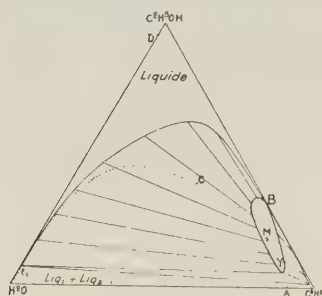


Fig. 61. — Isotherme de $68^{\circ},10$.

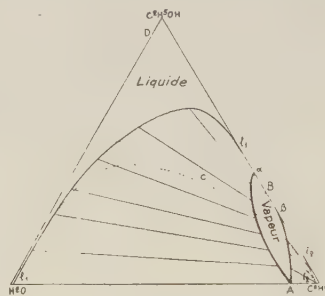


Fig. 62. — Isotherme de $69^{\circ},25$.

SYSTÈME ALCOOL ÉTHYLIQUE-BENZÈNE-EAU.

$l_2 l_2' \gamma' \beta$ où une seule phase liquide peut se trouver en contact avec une phase vapeur. A la température de $69^{\circ},25$ le champ $l_1 l_1' \gamma'$ s'évanouit ; le point figuratif γ' de la vapeur atteint alors le point d'eutexie A du système eau-benzène. C'est la limite supérieure au-dessus de laquelle il ne peut plus exister de phase vapeur en équilibre simultanément avec deux couches liquides ; l_1 et l_2 sont des solutions saturées de benzène dans l'eau et d'eau dans le benzène. La distillation se comporte alors comme celle des mélanges de liquides miscibles en toutes proportions.

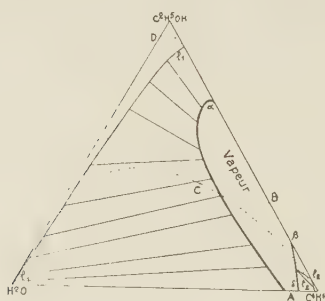


Fig. 63. — Isotherme de 75° .

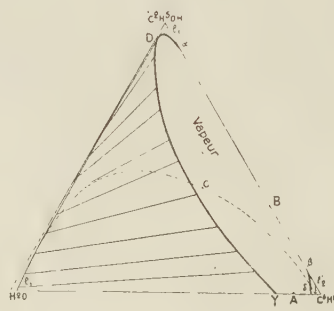


Fig. 64. — Isotherme de $78^{\circ},15$.

SYSTÈME ALCOOL ÉTHYLIQUE-BENZÈNE-EAU.

Au-dessus de $69^{\circ},25$ la courbe de rosée s'ouvre une deuxième fois en $\gamma\delta$ de part et d'autre du point A (*fig. 63*). A 75° , il n'existe plus que deux champs bordés par les lignes d'ébullition $l_1l'_1$, $l_2l'_2$ qui correspondent aux branches $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$ de la courbe de rosée. Au fur et à mesure que la température s'élève, la branche $\alpha\gamma$ de l'isotherme de rosée s'incurve de plus en plus en se rapprochant de la courbe d'ébullition $l_1l'_1$ qu'elle finit par toucher en D au point d'ébullition $78^{\circ},15$ de l'azéotrope alcool-eau (*fig. 64*). Aux températures comprises entre $78^{\circ},15$ et $78^{\circ},30$, il existe trois champs liquides respectivement au voisinage des sommets alcool éthylique, benzène et le long du côté eau-azéotrope (alcool-eau). L'isotherme de rosée s'est ouverte une troisième fois de part et d'autre du point D. Au-dessus de $78^{\circ},30$ point d'ébullition de l'alcool le champ liquide et les portions des deux isothermes entourant le sommet alcool éthylique ont disparu. Au-dessus de $80^{\circ},3$ (point d'ébullition du benzène) il en est de même du champ hétérogène liquide-vapeur entourant le sommet benzène. Aux températures supérieures à $80^{\circ},3$ il n'existe plus qu'un champ liquide très réduit. L'isotherme d'ébullition de 90° (*fig. 65*) est presque confondue avec le côté alcool-eau, nous l'avons dessinée sur la figure plus écartée du côté qu'elle ne l'est en réalité pour qu'on puisse apercevoir le champ liquide voisin du sommet eau. La ligne de rosée $\gamma\epsilon$ se rapproche de plus en plus de ce sommet quand la température s'élève. Enfin le champ vapeur s'étend à tout le triangle lorsque la température atteint ou dépasse 100° , le point d'ébullition de l'eau.

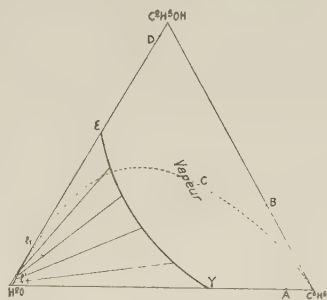


Fig. 65. — Système alcool-benzène-eau. Isotherme de 90° .

§ 3. **Les systèmes ternaires analogues au système alcool éthylique-benzène-eau.** — Le diagramme que nous venons d'établir doit appartenir à toute une série de systèmes obtenus en remplaçant l'alcool éthylique par l'un quelconque de ses homologues (alcools isobutylique, butylique tertiaire, propylique, allylique, etc.), le benzène par un hydrocarbure ou l'un de leurs dérivés halogénés (toluène, hexane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone, etc.).

On trouvera les points d'ébullition minima de ces systèmes dans

les ouvrages de S. Young (*loc. cit.*, p. 55)⁽¹⁵⁾ et de Lecat (*loc. cit.*, p. 182)⁽²⁰⁾.

Chez tous ces systèmes il existe un champ hétérogène provenant de l'insolubilité des deux constituants eau-carbure, ou de leur miscibilité partielle. Ce couple de substances introduit donc par sa présence même un point et une ligne d'eutexie. Dans tous les exemples cités plus haut, l'addition d'un alcool abaisse le point d'ébullition du mélange eutectique binaire absolument comme le fait l'alcool éthylique pour les complexes eau-benzène. De même, chacun des mélanges ternaires à point d'ébullition minimum doit se placer à l'intérieur du champ hétérogène du système correspondant; la ligne d'eutexie et la courbe d'ébullition des mélanges réduits se relèvent ensuite pour se diriger vers le champ homogène.

Nature des mélanges ternaires à point d'ébullition fixe. — Sur 86 systèmes ternaires classés par S. Young, 63 sont formés en ajoutant un alcool à un mélange d'eau et de carbure (ou d'acétate d'éthyle); 4 d'entre eux sont obtenus en ajoutant au système des deux constituants partiellement miscibles entre eux $\text{CH}^3\text{OH} + \text{CS}^2$, un troisième soluble dans les deux premiers. Donc sur 86 systèmes étudiés, il y en a 67 qui appartiennent *très probablement* au type alcool éthylique-benzène-eau, et qui, comme tels, doivent fournir un distillat hétérogène à leur point d'ébullition. Parmi les 19 autres on en remarque deux formés d'au moins deux couples de liquides partiellement miscibles (systèmes eau-méthyléthylcétone-tétrachlorure de carbone; eau-diéthylcétone-nitrométhane) et les 17 mélanges restant sont fréquemment constituées par des couples de substances si éloignées dans la suite de Rothmund (alcool ou éther-sel d'une part, carbure de l'autre) que la miscibilité partielle, l'existence d'un champ hétérogène et d'une ligne d'eutexie sont très probables.

De sorte qu'on peut se demander si l'on a jamais réellement observé un seul exemple d'azéotropisme ternaire vrai au sens où nous l'avons défini plus haut. Je veux dire, si l'on connaît un mélange de trois constituants formant une phase liquide unique qui distille tout entière à la même température? Dans tous les cas, il y aurait lieu de ne pas rapporter de déterminations de points d'ébullition fixe de systèmes ternaires, sans indiquer en même temps si le distillat est homogène ou hétérogène dès son point de rosée.

Les complexes hétérogènes ternaires à minimum de point d'ébullition du type alcool éthylique-benzène-eau doivent prendre naissance par la superposition des deux phénomènes élémentaires d'eutexie et d'azéotropisme. A cause de cela nous pensons qu'on les range à tort dans la classe des azéotropes vrais du type alcool éthylique-benzène.

Sans proposer une nouvelle dénomination, nous croyons qu'il y a lieu de distinguer ces deux espèces de points singuliers dans les diagrammes.

§ 4. **Etude théorique de la courbe d'eutexie.** — Entre la température d'eutexie du système eau-benzène et le point d'ébullition minimum du système ternaire, la couche alcoolique renferme au plus 6 % de benzène; la phase conjuguée benzénique contient au plus 2,5 % d'eau. L'alcool étant soluble dans l'eau comme dans le benzène augmente la miscibilité de ces constituants; l'on ne peut donc pas appliquer la formule (5) au calcul des concentrations de l'eau et du benzène dans la vapeur d'eutexie. Le tableau suivant montre l'influence de la concentration en alcool sur l'écart ϵ % entre les pourcentages en benzène m_B et en eau m_E trouvés et calculés par la formule (5).

Température	Trouvé			Calculé			
	m_A	m_B	m_E	m_B	ϵ_B %	m_E	ϵ_E %
67°	10,67	64,53	24,8	65,33	1,25	27,0	9
66	13,85	60,25	23,9	63,25	3,32	25,8	7,4
64,85	23,2	53,5	23,3	60,98	12,15	24,5	4,9

Les concentrations trouvées pour le benzène et pour l'eau sont toujours inférieures aux pourcentages calculés. L'écart ϵ_B croît rapidement avec la concentration en alcool tandis que ϵ_E semble passer par un maximum.

J'ai essayé de même de comparer les pourcentages en eau m_E ou en carbure m_C trouvés et calculés pour quelques autres mélanges ternaires à point d'ébullition fixe :

Système	P E 760	m_E		m_c	
		trouvé	calculé	trouvé	calculé
Alcool éthylique, benzène, eau	64°,85	23,3	24,5	53,5	61
— isopropylique, — —	66,5	24,9	26,4	56,5	64,2
— butylique 3re, — —	67,3	27,4	27,2	54,9	65,9
— propylique-n, — —	68,5	28,35	28,7	62,8	68,5
— allylique, — —	68,21	28,30	28,35	62,3	67,5
— éthylique, cyclohexane, eau	62,1	23,4	21,7	54,4	54,8
— isopropylique, — —	64,3	25,9	23,9	54,9	57,2
— butylique 3re, — —	65,0	26,5	24,4	56,5	58,5
— propylique n, — —	66,55	28,1	26,5	62,0	63,6
— allylique, — —	66,18	27,8	26,0	60,3	62,8

On ne manquera pas d'être frappé du fait qu'en substituant à l'alcool éthylique quelques-uns de ses homologues, dans les systèmes alcool éthylique-benzène-eau et alcool éthylique-cyclohexane-eau le signe des écarts entre les pourcentages m_E ou m_c trouvés et calculés reste le même pour un même groupe de systèmes. Il existe probablement une certaine homologie entre ces équilibres, mais nous devons arrêter là notre comparaison faute de données expérimentales suffisantes.

II. — DISTILLATION ET RECTIFICATION DES MÉLANGES D'ALCOOL, DE BENZÈNE ET D'EAU

§ 5. **Classification des mélanges d'après leur champ de distillation.** — Au point de vue de la distillation les mélanges d'alcool, de benzène et d'eau peuvent se diviser en trois groupes suivant la nature du constituant qui forme le résidu de l'opération. Je désignerai dans la suite :

L'alcool absolu.	par	Al
Le benzène	»	Ben
L'eau	»	E
L'eutectique eau-benzène	»	A
L'azéotrope alcool-benzène	»	B
L'azéotrope alcool-eau	»	D
Le mélange à point d'ébullition fixe alcool-benzène-eau.	»	M

Ces notations désignent aussi les points figuratifs des complexes. A ces trois groupes de mélanges correspondent dans le triangle de concentration trois champs différents représentés *schématiquement* sur la figure (66) :

I. — Les complexes dont les points figuratifs sont situés dans le champ A/BMD fournissent un résidu d'alcool par distillation.

II. — Les complexes dont les points figuratifs sont situés dans le champ $BenAMB$ fournissent un résidu de benzène par distillation.

III. — Les complexes dont les points figuratifs sont situés dans le champ $EAMD$ fournissent un résidu d'eau par distillation.

Exceptionnellement les mélanges dont les points figuratifs sont situés sur l'une des courbes limites AM , BM ou DM laissent comme résidu l'eutectique A , ou l'un des azéotropes B ou D .

Cette classification se justifie par l'orientation générale des lignes de conjugaison dans les diagrammes des figures (57) à (65) et l'élévation continue de la température pendant le cours de la distillation. Sur la figure (66) les lignes séparant les champs sont des droites, il n'en est pas ainsi dans la réalité, comme nous le verrons plus loin. En attendant de déterminer la forme exacte des courbes limites nous continuerons à raisonner sur ce schéma qui facilitera nos explications par sa simplicité.

Distillation fractionnée, rectification. — Dans ce qui précède nous entendions par distillation le processus élémentaire qui consiste à faire passer, sous l'influence de l'ébullition, la totalité du complexe liquide de l'alambic dans le récipient collecteur. On peut aussi envisager le cas où l'on fractionnerait la distillation, le chemin décrit par le point figuratif du résidu ne changerait pas. S. Young (*loc. cit.*, p. 179) ⁽¹⁵⁾ a examiné le cas de la rectification *discontinue*. La courbe décrite par le point figuratif du résidu d'un mélange diffère suivant qu'on le distille ou qu'on le rectifie, mais ces extrémités ne changent

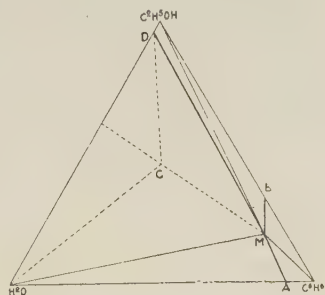


Fig. 66. — Système alcool-benzène-eau. Champs de distillation.

point, il n'y a qu'une simple déformation de la trajectoire. Il en résulte que notre classification s'applique aussi à la distillation fractionnée et à la rectification.

Suivant le nombre et la nature des fractions recueillies par rectification discontinue, S. Young a divisé ces mêmes mélanges en 13 groupes :

N°	Fraction 1	Fraction 2	Résidu	N°	Fraction 1	Fraction 2	Résidu
1	M	D	<i>E</i>	7	M	néant	<i>Al</i>
2	—	A	<i>E</i>	8	—	—	<i>Ben</i>
3	—	D	<i>Al</i>	9	—	—	<i>E</i>
4	—	B	<i>Al</i>	10	—	—	B
5	—	B	<i>Ben</i>	11	—	—	D
6	—	A	<i>Ben</i>	12	—	—	A

13. Distillat = M

D'après leur position dans le plan du triangle les mélanges se rangeraient dans l'un ou l'autre des cas de S. Young. Le champ I englobe les cas 3, 4, 7 ; le champ II, les cas 5, 6, 8 ; le champ III, les cas 1, 2, 9. Les groupes 10, 11, 12 sont relatifs aux courbes limites MB, MD et MA. Quant au mélange qui distille à température constante (cas 13), il est figuré par le point M.

A l'égard de la distillation fractionnée et de la rectification, chacun des champs peut se diviser en deux régions suivant la nature des fractions entre lesquelles le mélange tend à se scinder. Ainsi le liquide C peut être considéré comme formé par les trois phases ou complexes *E*, M et D pris en proportions convenables (V. INTRODUCTION, § 20, p. 33). De même un mélange situé dans la région *EAM* peut être formé à l'aide de l'eau et des complexes A et M.

Ainsi à chacun des cas de S. Young nous allons pouvoir faire correspondre une région :

Champ	Région	Cas de S. Young
I	<i>AlDM</i>	3
»	<i>AlBM</i>	4
II	<i>BenBM</i>	5
»	<i>BenAM</i>	6
III	<i>EDM</i>	1
»	<i>EAM</i>	2

Entre les différentes régions nous aurons trois nouvelles lignes qui correspondent à trois autres cas de S. Young :

Champ	Ligne	Cas de S. Young
I	A/M	7
II	$BenM$	8
III	EM	9

Nous allons maintenant déterminer à l'aide de nos expériences, la forme exacte de ces divers champs.

§ 6. **Courbes et champs de distillation.** — Lorsqu'on distille un complexe d'alcool, de benzène et d'eau le point figuratif du résidu est à chaque instant sur la surface d'ébullition; il y décrit une ligne d'équilibre, particulière au mélange, que nous nous proposons de déterminer.

Construction des courbes. — Dans l'INTRODUCTION (§ 21, p. 35) nous avons vu comment on pouvait construire le faisceau des lignes de résidu d'un système ternaire lorsqu'on connaît la correspondance liquide-vapeur pour toutes les isothermes de l'isobare de distillation du système. Nous appliquerons ici les mêmes principes.

Dans le champ hétérogène les isothermes d'ébullition se réduisent aux droites de conjugaison (TABLEAU XXI, p. 110); tous les mélanges situés sur une même ligne de conjugaison émettent la même vapeur dont le point figuratif se trouve sur la même ligne d'eutexie AME. La figure (67) représente un fragment du diagramme. Soit L_0 un complexe liquide bouillant à 65° ; il émet une vapeur V_0 située sur la courbe AME. On aura le point figuratif L_1 du résidu de L_0 à 66° en prenant l'intersection L_1 de l'isotherme d'ébullition de 66° avec la droite L_0V_0 . De même le point figuratif du résidu L_2 à 67° s'obtient en prenant l'intersection de l'isotherme de 67° avec la droite L_1V_1 , etc. On aura ainsi de proche en proche tous les points figuratifs jusqu'au point d'ébullition final qui est celui de l'un des trois constituants. Pour avoir une précision plus grande on appliquera la construction à des isothermes plus rapprochées l'une de l'autre.

Diagramme. — Pour établir le réseau de la figure (68), l'intervalle choisi était de $0,5$ entre 69° et 66° , de $0,2$ entre 66° et 65° , de $0,05$ entre 65° et $64,85$ et de $0,02$ entre $64,85$ et le point critique C. Dans le champ homogène je me suis servi des quelques segments des

lignes de résidu déterminés expérimentalement pour donner aux courbes l'orientation voulue. Sur la figure on aperçoit une quinzaine de courbes de résidu, les flèches indiquent le sens dans lequel elles sont décrites pendant la distillation. Entre la courbe 10 et la ligne limite MEB je n'ai pas tracé d'autres courbes de résidu faute de données expérimentales. La courbe pointillée est la projection de la ligne de trouble qui passe au point critique C. Les lignes 4, 5, 6 semblent venir couper le côté eau-alcool au lieu d'aller rejoindre le sommet eau. Cela vient de ce que la miscibilité des deux phases liquides diminue de plus en plus avec la réduction du titre en alcool. Nous retrouvons ici une forme de courbes analogue à celle des lignes

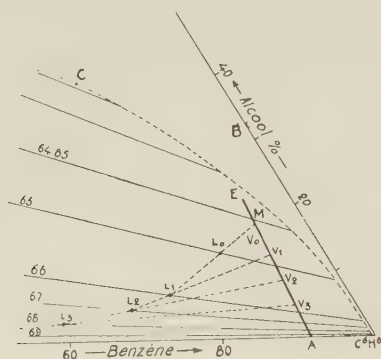


Fig. 67.

de distillation des mélanges eau-benzène-toluène dans le champ $B\alpha\beta T$ (fig. 37).

La ligne d'eutexie est forcément l'une des courbes limites ; elle sépare dans le plan du triangle les champs II et III, c'est-à-dire les mélanges qui donnent un résidu de benzène des mélanges qui donnent un résidu d'eau à la fin de la distillation. Le champ II est particulièrement bien déterminé, la courbe 15 passe par les points *c* et *d* (TABLEAU XXV, expérience 14, p. 125) la ligne infranchissable MEB doit donc être située un peu au-dessus. Elle quitte la branche ME de la ligne d'eutexie au point figuratif de la vapeur émise par la solution conjuguée, dont le point figuratif est à l'intersection de la ligne de trouble et de la droite ME. En conséquence, le champ II est un peu plus grand que celui limité par la droite MB. Faute d'expériences suffisantes nous n'avons pas tracé la ligne joignant le point D au point M et limitant le champ I, c'est-à-dire la région renfermant les mélanges qui fournissent un résidu d'alcool à la fin de la distillation.

Cette région, pas très étendue, doit être légèrement à droite de la droite MD à cause de la forme de la courbe de résidu n° 16 (TABLEAU XXV, expérience 13, p. 125).

Lignes de rosée conjuguées des courbes de distillation. — A tout point de la surface d'ébullition correspond un point de la surface de rosée. Par conséquent, à toute ligne de résidu correspond une ligne conjuguée sur la surface de rosée. Nos expériences ne suffisent pas pour les déterminer ; toutefois la forme de la courbe de résidu

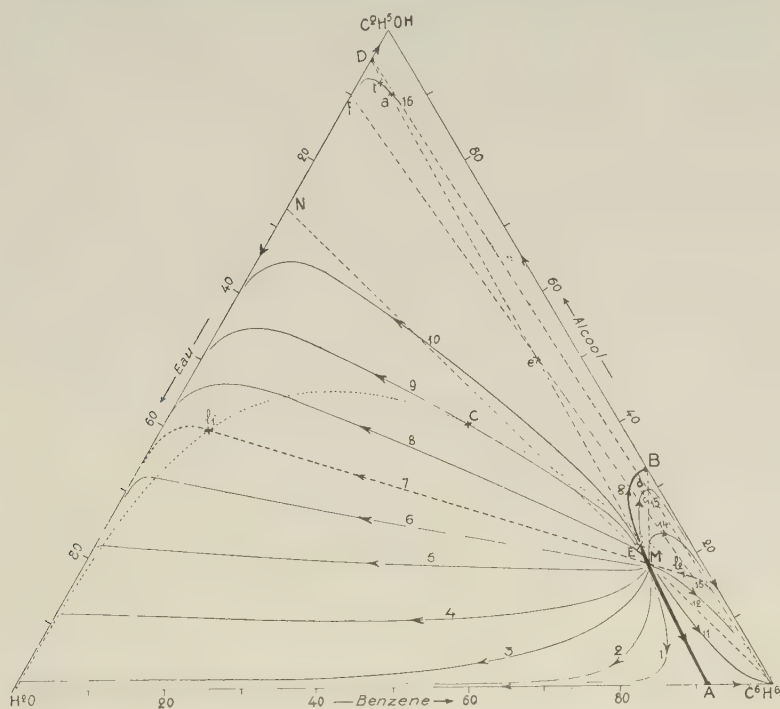


Fig. 68. — Système alcool-benzène-eau. Courbes de distillation.

permet déjà de se rendre compte de la position relative de sa conjuguée sur la surface de rosée. Tant que les courbes de résidu ne viennent pas couper la ligne de trouble ($n^{\circ}s$ 1, 2, 11) où la coupent presque tangentiellement au côté eau-benzène, le point figuratif de la vapeur doit se trouver à chaque instant entre la courbe de résidu et la courbe AM. Donc les projections sur le plan du triangle de la courbe de résidu et de sa conjuguée sur la surface de rosée ne se coupent pas.

Au contraire aux points où les courbes 4, 5, 6, coupent la ligne de trouble, les solutions conjuguées émettent des vapeurs situées sur MA, *au-dessous* de la courbe de résidu. Quand la distillation se prolonge le liquide s'épuise rapidement en benzène car la vapeur émise par ces solutions pauvres en benzène est très riche en se constituant. On n'aura donc bientôt plus qu'une solution aqueuse d'alcool émettant une vapeur ne renfermant que des traces de benzène dont le point figuratif sera situé *au-dessus* de la courbe de résidu. Par conséquent les projections sur le plan du triangle de la courbe de résidu (tracée sur la surface d'ébullition) et de sa conjuguée sur la surface de rosée doivent se couper (Mais dans l'espace les courbes ne se coupent pas). Au-dessus de la courbe 7 (droite l_1Ml_2) les projections horizontales de la courbe de résidu et de sa conjuguée sur la surface de rosée ne se coupent plus.

Puisque les projections des courbes conjuguées peuvent se couper il ne doit pas exister des courbes limites à l'intérieur de chaque champ. Il se peut que les cas 7, 8, 9 de S. Young aient un intérêt pour la rectification, mais il ne doit pas y avoir dans le plan du triangle un lieu (indépendant de la nature de la colonne de rectification et de son allure de fonctionnement) de points figuratifs de mélange ne donnant par rectification que le mélange M et l'un des constituants.

Au contraire les courbes MA, MB, MD sont infranchissables quelle que soit l'opération, distillation fractionnée ou non, rectification, etc... subie par le mélange. Cela vient de ce que les projections des courbes de résidu MA, MB, MD et de leurs conjuguées sur la surface de rosée sont confondues sur le plan du triangle. Elles sont décrites à la fois par les points figuratifs du résidu et de la vapeur, ce dernier étant toujours compris entre le point M et le point figuratif du liquide.

§ 7. Déshydratation de l'alcool aqueux par rectification en présence de benzène. — Dès 1902 S. Young (*loc. cit.*) ⁽⁸³⁾, après avoir déterminé la composition du mélange ternaire à point d'ébullition fixe, avait montré la possibilité de préparer l'alcool absolu par rectification de l'alcool aqueux en présence de benzène. Il breveta son procédé qui aurait été utilisé par la firme Kahlbaum de Berlin depuis 1908 (*loc. cit.*, p. 194) ⁽⁴⁵⁾. A l'aide de nos expériences nous sommes maintenant en mesure d'expliquer le principe de la méthode de S. Young.

Suivant leur richesse en alcool, les solutions d'eau et d'alcool se comportent de façons toutes différentes à la rectification : Un mélange renfermant moins de 95,57 o/o d'alcool (concentration de l'azéotrope) donne au sommet de la colonne l'azéotrope, et à la base de l'eau pure.

Un mélange plus riche en alcool que l'azéotrope, « hyperazéotrope », fournit encore au sommet des vapeurs de l'azéotrope, mais cette fois un résidu d'alcool absolu. De toute manière, l'azéotrope se présente entre l'eau et l'alcool comme une limite infranchissable par distillation à la pression atmosphérique (Cf. INTRODUCTION, § 19, p. 31).

Considérons maintenant le diagramme alcool-benzène-eau (*fig. 66 et 68*). Le système binaire alcool-eau forme le côté *AIE* du système ternaire auquel il appartient par deux champs de distillation : Par le segment *DAI* il appartient au champ I des mélanges qui fournissent un résidu d'*alcool absolu* à la fin de la distillation. Par le segment *DE* il fait partie du champ III des mélanges qui laissent un résidu d'*eau pure* à la fin de la distillation. Quand on ajoute du benzène au couple eau-alcool, « on détruit, on casse évidemment l'azéotrope D », c'est-à-dire qu'au voisinage du point D le contact des surfaces de rosée et d'ébullition n'a plus lieu, mais on introduit du même coup les courbes limites MA, MB et MD. Ces lignes sont des obstacles aussi absolus à la séparation des constituants des mélanges ternaires par distillation que les azéotropes des systèmes binaires à la résolution de ces derniers.

Concentration minimum en C⁶H⁶. — Pour que le complexe ternaire ainsi obtenu donne par distillation un résidu d'alcool absolu, *il ne suffit pas d'additionner de benzène le mélange d'alcool et d'eau, il faut encore en ajouter une proportion suffisante pour faire passer le point figuratif du complexe du champ III dans le champ I, AIDMB*. Ainsi un alcool à 90 % en poids, 93⁰,₂ G.-L. (point *f*, *fig. 68*) ne donnera par distillation un résidu d'alcool absolu que si on lui ajoute au moins son poids de benzène (point *e*). Le point *e* est à l'intersection de la droite joignant *f* au sommet benzène et de la courbe limite MD⁽⁹⁷⁾; ainsi en rectifiant un mélange tel que *e*, le réfrigérant condense des vapeurs M et à la base de la colonne on isole un résidu d'alcool absolu.

Concentration maximum en C⁶H⁶. — *Il y a non seulement une proportion minimum de benzène à ajouter à l'alcool aqueux, mais encore un maximum à ne pas dépasser.* Ce maximum est déterminé par l'intersection de la ligne infranchissable MB avec la droite joignant le sommet benzène au point figuratif du mélange d'alcool aqueux à déshydrater. Lorsqu'on dépasse ce maximum le point figu-

(97) J'ai pris arbitrairement une droite pour la courbe limite MD, mais cette hypothèse doit être très voisine de la réalité. La courbe vraie diminue encore un peu l'étendue du champ I ; c'est dire qu'il doit falloir ajouter encore un petit excès de benzène par rapport à la proportion indiquée.

ratif du complexe rentre dans le champ II, AMEBBen ; il donne alors en tête le mélange M et du benzène comme résidu final. Dans notre exemple cela se produit quand on ajoute à l'alcool à 90 % plus de 2,33 fois (environ) son poids de benzène (point g).

Dilution maximum de l'alcool aqueux. — Tous les mélanges d'alcool et d'eau pourront-ils être déshydratés par ce procédé quelle que soit leur composition ?

Un simple coup d'œil jeté sur le diagramme (fig. 68) permet de répondre négativement à cette question : *Il y a une richesse minimum en alcool au-dessous de laquelle la méthode ne permet plus d'isoler de l'alcool anhydre par rectification de ses solutions aqueuses en présence de benzène.* Ce titre minimum est déterminé par l'intersection N du côté A/E avec le prolongement de la droite joignant le point M au sommet benzène. Un mélange d'alcool et d'eau renfermant moins de 73 % d'alcool en poids (79^o,5 G.-L.) ne peut plus fournir d'alcool absolu par distillation, parce qu'en lui ajoutant du benzène on ne peut plus obtenir de complexe situé dans le champ A/MBD. Au voisinage du point M, le champ I limité par les courbes MEB et MD se réduit à une bande si étroite que les quantités minimum et maximum de benzène à ajouter sont à ce point rapprochées que la méthode en devient impraticable. Il faut sans doute opérer sur des alcools à 85^o,4 G.-L. (80 % en poids) au moins pour pouvoir l'appliquer avec profit.

On voit par cet exemple l'importance des champs de distillation pour la séparation des constituants des mélanges ternaires par rectification. Pour généraliser la méthode à un système quelconque il faut, avant tout, fixer son attention sur la situation et l'étendue du champ de distillation relatif au constituant qu'on se propose d'isoler ; la grandeur de l'écart de température entre le point d'ébullition fixe du mélange ternaire et celui du constituant à séparer ne vient qu'en second lieu ⁽⁹⁸⁾.

⁽⁹⁸⁾ Les colonnes de S. Young (même à 18 sections) ne sont que des instruments de laboratoire bien rudimentaires à côté des puissantes rectificatrices industrielles. Des résultats d'expériences faites avec elles on ne peut donc pas préjuger de la valeur pratique d'une méthode pour séparer les constituants d'un azéotrope binaire ; la discussion de Lecat (*loc. cit.*, p. 60, note 2) ⁽²⁰⁾ n'a d'intérêt que pour le laboratoire. D'après cet auteur un écart de 10° entre les points d'ébullition est encore insuffisant pour permettre la séparation complète des deux constituants d'un système binaire. Pour montrer la supériorité des appareils industriels nous dirons qu'en 1879 Le Bel (*loc. cit.*) ⁽⁹²⁾ obtint un résidu d'alcool à 99^o,3 o/o en distillant de l'alcool à 98^o,5 o/o dans une colonne assez grossière à 33 plateaux. Pourtant la différence entre les points d'ébullition des liquides

§ 8. **Fabrication industrielle de l'alcool absolu par la méthode de S. Young.** — L'alcool à déshydrater, qui renferme au plus 95,57 % d'alcool et qui doit au moins en contenir 80 %, est additionné d'une quantité de benzène suffisante pour faire passer le point figuratif du mélange dans le champ de distillation de l'alcool. Le complexe est ensuite rectifié dans une colonne puissante, on recueille au sommet les vapeurs du mélange M et à la base on obtient l'alcool absolu. L'écart de température est de 78°,30-64°,85 ; abstraction faite de la perte de charge due aux liquides des plateaux qui élève le point d'ébullition de l'alcool anhydre.

Il s'agit maintenant de récupérer le benzène et l'alcool contenus dans le mélange M. A 64°,85 ses vapeurs donnent par condensation deux couches liquides. La couche supérieure renferme la presque totalité du benzène ; la majeure partie de l'eau se trouve dans la couche inférieure. Par refroidissement la masse de la couche inférieure augmente ; l'eau s'y concentre en entraînant un peu d'alcool. Le tableau suivant donne la marche de ce déplacement d'équilibre.

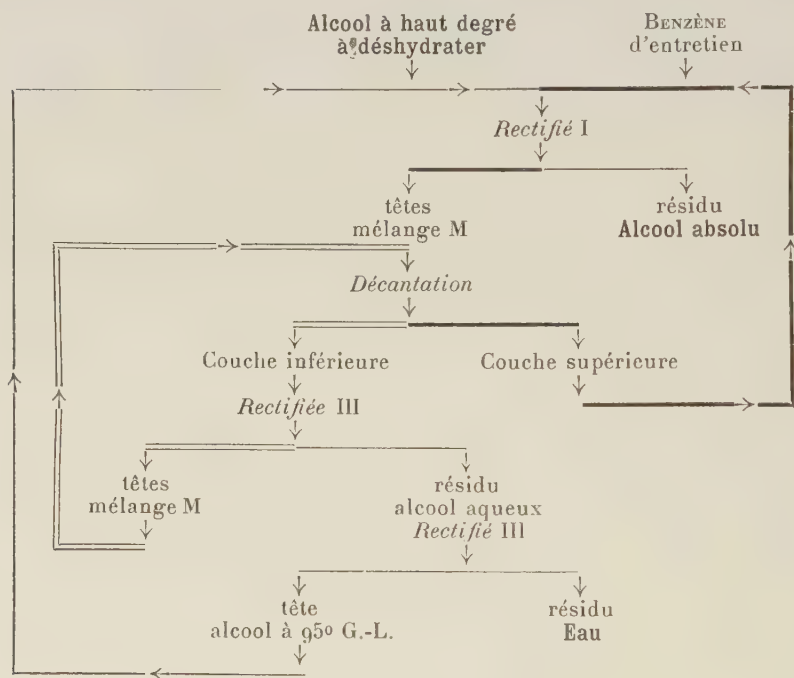
Couche	To	Composition en poids			Pourcentage de la couche dans le distillat	100 gr. de mélange M renferment		
		Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o		Alcool o/o	Benzène o/o	Eau o/o
Supérieure l_1 . .	64°,85	16,3	81	2,7	90,8	14,8	73,5 ₅	2,4 ₅
Inférieure l_2 . .	—	39,6	5,9	54,5	9,2	3,6 ₂	0,5 ₄	5,0 ₄
Supérieure . . .	65°	13,3	85	1,7	85,7	11,4	72,8	1,5
Inférieure . . .	—	49,7	9	41,3	14,3	7,2	1,3	5,9

Après décantation la couche supérieure est renvoyée à la rectificatrice, où le benzène qu'elle contient servira à déshydrater une nouvelle quantité d'alcool aqueux. On travaille ensuite dans le champ III de distillation. La couche inférieure est rectifiée dans une petite colonne qui fournit des vapeurs M et un résidu d'alcool dilué. Celui-ci est alors rectifié dans une nouvelle colonne qui permet d'extraire

extrêmes de cette distillation (l'alcool pur et son azéotrope avec l'eau) ne dépasse pas 0°,15 !!! Les Etablissements Barbet achèvent actuellement le montage d'une installation où ils se proposent de répéter en grand l'expérience de Le Bel pour préparer l'alcool absolu.

l'alcool à haut degré qu'elle contient et de le faire repasser dans la première rectificatrice. Quant aux vapeurs M fournies par la petite colonne elles subissent après condensation le même traitement que celles obtenues pendant la première rectification.

Le tableau qui suit, schématise la marche des opérations. Les traits forts indiquent le cycle décrit par la portion principale du benzène, les traits doubles celui décrit par la portion secondaire du déshydratant. Finalement, on introduit dans l'appareil de l'alcool à haut degré et du benzène pour compenser les pertes par évaporation. On en sort de l'alcool absolu et de l'eau.



Nous manquons de données expérimentales au sujet de la quantité de benzène nécessaire pour le fonctionnement d'une installation *continue*. On sait seulement que si 1 kilogramme d'alcool à déshydrater introduit x grammes d'eau, l'élimination de celle-ci à l'état de vapeur M exigera $\frac{x \times 74,1}{7,4}$ grammes benzène. En gros il faut introduire dix fois autant de benzène qu'il y a d'eau à éliminer. Géométriquement le *point d'alimentation* s'obtient en prenant le point d'in-

tersection de la droite AM avec la droite joignant le sommet benzène au point figuratif de l'alcool à déshydrater.

Cela ne préjuge en rien de la quantité de benzène immobilisée sur les plateaux de la rectificatrice. Si l'on mélangeait les liquides de tous les plateaux d'une colonne à l'état de régime, rien n'oblige *a priori* que le point figuratif du complexe ainsi obtenu coïncide avec le point d'alimentation.

Mais on sait qu'il y a un niveau de la colonne où l'on trouve l'azéotrope benzène-alcool, de sorte que du haut en bas de la rectificatrice les points figuratifs des liquides des plateaux décrivent le chemin $MEBAL$. Le centre de gravité de tous ces mélanges doit donc être situé dans le triangle mixtiligne MEA/B ; cela restreint un peu les recherches pour la quantité de C^6H^6 contenue dans la colonne.

Ainsi l'appareil travaille en fin de compte sur le côté alcool-benzène du diagramme. Il est probable qu'en employant une quantité moindre de déshydratant on arriverait à obtenir de l'alcool absolu en travaillant sur le chemin $MDAL$. Mais cette solution serait moins avantageuse que la première à cause du faible écart de température entre les points D et AL . Toutefois elle conduirait sans doute à un alcool moins chargé en benzène; vers la base de la colonne les phénomènes deviendraient identiques à ceux de la rectification hyperazéotropique de Le Bel.

Tel est le processus qui permet de faire resservir un poids de benzène déterminé à la déshydratation d'une quantité d'alcool, qui serait illimitée si l'on ne perdait toujours un peu de benzène par évaporation. C'est la méthode employée industriellement dont l'invention, déduite des expériences de S. Young, est plus ou moins revendiquée par tous les auteurs de brevets ⁽⁹⁹⁾, ⁽¹⁰⁰⁾, ⁽¹⁰¹⁾, ⁽¹⁰²⁾. Comme nous l'avons dit plus haut, p. 77, un certain nombre d'usines fabriquent en France l'alcool absolu par ce procédé. Malgré la puissance des rectificatrices employées, le produit obtenu renferme toujours des traces de benzène impossible à éliminer. Cet alcool ne peut être ni dégusté, ni servir dans l'industrie des parfums, mais il convient parfaitement pour la préparation du carburant national.

⁽⁹⁹⁾ K. KUBIERSCHKY, *Deutsche Patentanmeldung* du 13 oct. 1914.

⁽¹⁰⁰⁾ COPPÉE et Cie, *Brev. fran.*, 565 264 du 19 avril 1923.

⁽¹⁰¹⁾ H. GUINOT, *C. R.*, t. 176, p. 1623; 4 juin 1923.

⁽¹⁰²⁾ RICARD, ALLENET et Cie, *Brev. franç.*, 577 169 du 14 février 1924.

RICARD, ALLENET et Cie, *Brev. franç.*, 580 168 du 15 avril 1924.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans l'introduction après avoir rappelé la théorie de la distillation des systèmes binaires hétérogènes, j'ai donné un tableau d'ensemble de nos connaissances actuelles sur l'équilibre liquide-vapeur des mélanges de trois substances partiellement miscibles.

Système eau-benzène-toluène. — J'ai mis au point une méthode de préparation des vapeurs des mélanges de substances insolubles saturées par rapport à une seule phase liquide et l'ai appliquée à la détermination des courbes de rosée des couples eau-benzène et eau-toluène. Malgré la faible miscibilité des carbures avec l'eau (dont l'ordre de grandeur 3 o/oo, a été déterminé) les résultats expérimentaux coïncident avec ceux que nous avons déduits de la théorie des points de rosée des liquides insolubles.

J'ai décrit un ébullioscope à agitateur qui a été employé pour déterminer les points d'ébullition des complexes ternaires hétérogènes. Les résultats, assez voisins de ceux de la théorie, ont servi pour construire la surface d'ébullition du système.

Après avoir calculé la surface de rosée, j'ai étudié le déplacement de l'équilibre avec la température, j'ai déterminé les courbes de résidu et expliqué les particularités de la distillation de ces mélanges.

Système alcool éthylique-benzène-eau. — La nécessité d'analyser de nombreux distillats m'a conduit à l'étude systématique des densités et des indices de réfraction des mélanges. J'en ai déduit un nomogramme qui permet de déterminer la composition de n'importe quel complexe d'alcool, d'eau et de benzène connaissant son indice et sa densité (n_D^{25}, d_4^{25}) .

J'ai en outre étudié la surface de trouble à 60° et déterminé les compositions de quelques solutions conjuguées à 65° de sorte que le système peut être considéré comme connu depuis les points cryoscopiques jusqu'aux points d'ébullition des solutions sous la pression atmosphérique.

J'ai ensuite déterminé les surfaces d'ébullition et de rosée du système sous 760 millimètres dans le champ homogène comme dans le champ hétérogène. A l'aide de ces résultats j'ai étudié le déplacement de l'équilibre liquide-vapeur depuis 64°,85 jusqu'à 100°. J'ai

nettement fixé la forme de la ligne d'eutexie de la vapeur et sa position par rapport aux solutions conjuguées.

Les déterminations de compositions de vapeur ont été suffisantes pour situer les champs de distillation du système. La connaissance de la position de ceux-ci m'a permis d'expliquer en détail la méthode de S. Young pour la fabrication industrielle de l'alcool absolu destiné à préparer le carburant national.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I
I. <i>Diagrammes généraux des systèmes binaires. Types I. Insolubilité totale</i>	2
1. Définitions, notations	2
2. Théorie élémentaire de l'entraînement à la vapeur	4
3. Système eau-benzène.	5
4. Théorie des courbes de rosée	7
5. Détermination roséoscopique des poids moléculaires	9
6. Conclusions	11
II. <i>Diagrammes généraux des systèmes binaires. Types II et III. Miscibilité partielle</i>	12
7. Point de transition et point d'eutexie	12
III. <i>L'azéotropisme et les mélanges à point d'ébullition fixe</i>	14
8. Couples de liquides miscibles en toutes proportions	14
9. Définition de l'azéotropisme	15
10. Classification des mélanges à point d'ébullition fixe	17
11. Diagrammes généraux des systèmes binaires. Type IIIa Systèmes à point de transition et à azéotrope	18
IV. <i>Systèmes ternaires</i>	19
12. Représentation graphique des équilibres ternaires	19
13. Entraînement à la vapeur de deux liquides insolubles dans l'eau et complètement miscibles entre eux	21
14. Système acétone-eau-phénol	22
15. Système aniline-eau-phénol	24
16. Position de la droite de conjugaison de deux solutions par rapport à la vapeur qu'elles émettent	24
V. <i>Distillation et rectification.</i>	27
17. Distillation et condensation des mélanges binaires	27
18. Distillation et condensation fractionnées.	29
19. Les azéotropes, mélanges inséparables	31
20. Construction graphique des déplacements d'équilibre. . . .	33
21. Distillation et condensation des systèmes ternaires	34
22. Rectification	36
23. Objet des recherches.	37

PREMIÈRE PARTIE

Système eau-benzène-toluène.

	Pages
CHAPITRE PREMIER. — <i>Etude des équilibres binaires eau-benzène, eau-toluène.</i>	39
1. Miscibilité des mélanges d'eau et de benzène	39
2. Principe de l'étude expérimentale des courbes de rosée	41
3. Dispositif expérimental	42
4. Marche d'une expérience	45
5. Analyse des distillats	45
6. Résultats des mesures	49
7. Discussion	51
CHAPITRE II. — <i>Etude de la surface d'ébullition</i>	53
1. Ebullioscopie des liquides hétérogènes	53
2. Influence de l'agitation sur le point d'ébullition	55
3. Points d'ébullition des mélanges eau-benzène-toluène	57
4. Etude théorique de la surface d'ébullition	58
5. Représentation de l'isobare de 760 millimètres	61
CHAPITRE III. — <i>Etude de la surface de rosée et de la distillation des mélanges eau-benzène-toluène</i>	63
1. Calcul de la ligne d'eutexie	63
2. Calcul des isothermes de rosée	66
3. Isobare de distillation sous 760 millimètres	68
4. Déplacement de l'équilibre avec la température	69
5. Courbes de distillation des mélanges ternaires	72

DEUXIÈME PARTIE

Système alcool éthylique-benzène-eau.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Densité des mélanges à 25°.</i>	78
1. Détermination des densités	78
2. Densités et volumes spécifiques des mélanges d'alcool éthylique et de benzène	81
3. Surface des volumes spécifiques $V \frac{25}{4}$	83
CHAPITRE II. — <i>Indices de réfraction des mélanges à 25°</i>	86
1. Méthode de mesures	86
2. Indices des mélanges d'eau et alcool éthylique	86
3. Indices des mélanges d'alcool et de benzène	89
4. Indices des mélanges alcool-benzène-eau	91
5. Abaque pour déterminer la composition des mélanges d'alcool, de benzène et d'eau	91

	Pages
CHAPITRE III. — <i>Etude de la surface de trouble</i>	94
1. Isotherme de 25°	94
2. Isotherme de 60°	95
3. Détermination des solutions conjuguées.	97
4. Représentation graphique de la surface de trouble	99
CHAPITRE IV. — <i>Isobare d'ébullition de 760 millimètres</i>	103
1. Ebullioscopie des mélanges homogènes	103
2. Ebullioscopie des mélanges hétérogènes.	108
3. Isobare d'ébullition du système alcool-benzène	110
4. Représentation graphique de l'isobare d'ébullition ternaire.	112
CHAPITRE V. — <i>Isobare de rosée de 760 millimètres</i>	116
1. Généralités sur les méthodes de détermination des composi- tions de vapeur.	116
2. Méthode de condensation partielle	117
3. Analyse des distillats. Résultats	118
4. Détermination des courbes de distillation I.	119
5. Détermination des courbes de distillation II	121
6. Représentation de la surface de rosée	126
CHAPITRE VI	
I. <i>Déplacement de l'équilibre avec la température</i>	130
1. Correspondance liquide-vapeur dans le champ hétérogène .	130
2. Correspondance entre les isothermes de rosée et d'ébullition avec la température	132
3. Les systèmes ternaires analogues au système alcool éthylique- benzène-eau.	135
4. Etude théorique de la courbe d'eutexie	137
II. <i>Distillation et rectification des mélanges d'alcool, de benzène et d'eau</i>	138
5. Classification des mélanges d'après leur champ de distilla- tion	138
6. Courbes et champs de distillation	141
7. Déshydratation de l'alcool aqueux par rectification en pré- sence de benzène	144
8. Fabrication industrielle de l'alcool absolu par la méthode de S. Young	147
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	150

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'Effet Joule-Thomson dans la détente des gaz.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 juillet 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

SORTI DES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE BARNÉOUD
== A LAVAL ==

